Über
den Zustand des gelösten Jods.

Habilitationsschrift,

durch die

mit Zustimmung der hohen philosophischen Fakultät

der Universität Leipzig

zu seiner

am Sonnabend, den 10. Juli 1909, mittags 12 Uhr

im Auditorium 28 (Albertinum)

zu haltenden Probevorlesung

„Über Verbindung von Lösungsmittel mit dem gelösten Stoff"

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

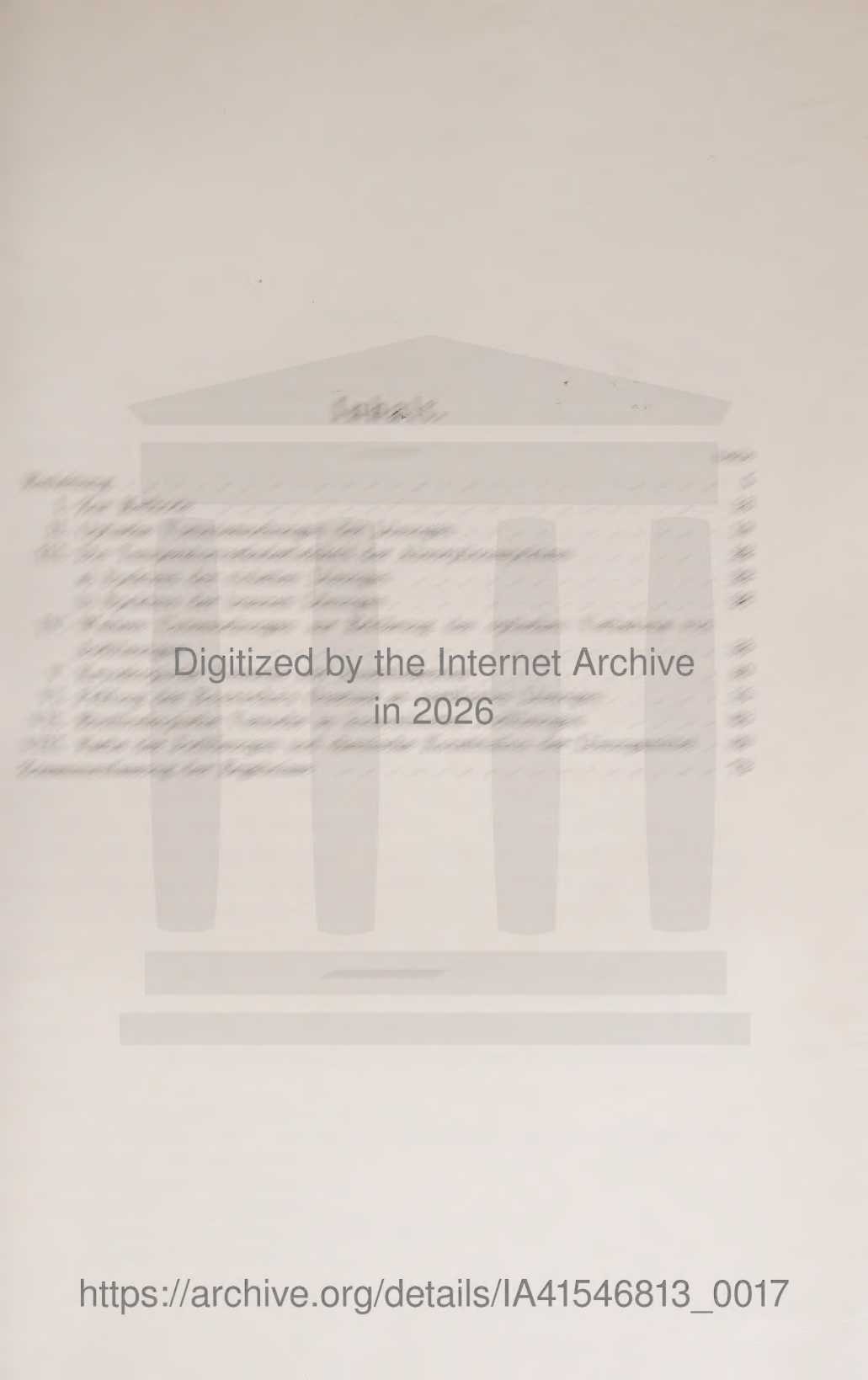
einladet

Dr. Percy Waentig.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
1909.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig von Herbst 1907 bis Frühjahr 1909 ausgeführt. Ich danke dem Direktor des Instituts, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Beckmann, aufrichtigst für das der Aufnahme und dem Fortgang dieser Untersuchung entgegengebrachte Interesse sowie für die bereitwillige Überlassung der Hilfsmittel des Laboratoriums.

Leipzig, im Juli 1909.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546813_0017

Einleitung.

Der Zustand des Jods in seinen Lösungen ist schon mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Als eine Spezialfrage in dem allgemeinen Problem des Lösungszustandes überhaupt, zu dessen Erledigung die neueste chemische Forschung insbesondere in der Beschreibung neuer Untersuchungsmethoden mancherlei beigetragen hat, verdient dieser Gegenstand an sich immer wieder erneutes Interesse. Das der nachstehenden Arbeit vorangehende kurze Referat über das Ergebnis der bisherigen Untersuchungen über die Jodlösungen soll die Inangriffnahme einer Arbeit über diesen Gegenstand noch besonders rechtfertigen.

Die auffällige Verschiedenheit der Färbung von Jod in verschiedenen Lösungsmitteln hat sehr bald, nachdem auf Grund der osmotischen Theorie geeignete Untersuchungsmethoden vorlagen, zur Untersuchung gerade dieser Lösungen angeregt. Beckmann[1]) zeigte schon 1889 durch ebullioskopische Bestimmungen, daß die hauptsächlich von den Physikern[2]) zur Erklärung der Erscheinung herangezogene Verschiedenheit der Molekulargröße des Jods in Lösungen von ungleicher Farbe tatsächlich nicht nachweisbar war, da die berechneten Molekulargewichte in den braunen und violetten Lösungen sich innerhalb der Fehlergrenze als identisch erwiesen. Das abweichende Ergebnis gleichartiger Untersuchungen von Gautier und Charpy[3]), Paternò und Nasini[4]) und M. Loeb[5]), die Moleküle bis zum Molekulargewicht J_4 gefunden zu haben glaubten, erforderte allerdings eine eingehende Wiederholung der Versuche gemeinsam mit A. Stock[6]), in denen der bei den ebullioskopischen Bestimmungen durch die Flüchtigkeit

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **5,** 76 (1889).

[2]) E. Wiedemann, Wied. Ann. **41,** 299 (1890); H. Ebert, Sitzungsber. der phys.-chem. Soc., Erlangen 1889, S. 3.

[3]) Compt. rend. **110,** 189 (1890).

[4]) Berl. Ber. **21,** 2153 (1888).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chem. **2,** 606 (1888).

[6]) Daselbst **17,** 107 (1895).

des Jods sich ergebende systematische Fehler durch Anbringung einer Korrektionsgröße beseitigt wurde, und die Befunde überdies durch kryoskopische Versuche ergänzt bezw. bestätigt wurden. Die zu hoch gefundenen Molekulargewichte von Jod in Benzol fanden in dem Nachweis der Bildung von festen Jod-Benzollösungen eine hinreichende Erklärung. Auch die von G. Krüss und Ed. Thiele[1]) ungefähr in derselben Zeit ausgeführten ebullioskopischen und kryoskopischen Bestimmungen an Jodlösungen bestätigten im allgemeinen den Befund von Beckmann. Die anomalen Siedepunktsbestimmungen bei Eisessig und Alkohol erklären sich zwanglos einerseits aus der Flüchtigkeit des gelösten Stoffes und andererseits aus der chemischen Veränderung des Lösungsmittels. Außerdem sind noch von W. Nernst[2]) nach der Methode der relativen Löslichkeitsbeeinflussung und von J. Hertz[3]) derartige Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt worden, und es sind in neuester Zeit endlich durch Beckmann, Liesche und Gabel[4]) bei genauer Ermittelung der Korrektionsgröße a eine große Reihe der Messungen wiederholt worden, sodaß über Exaktheit und Allgemeinheit des ursprünglichen Befundes ein Zweifel nicht bestehen kann. Auch die in neuester Zeit beim Auskristallisieren des Jods aus verschiedenen Lösungsmitteln beobachtete Polymorphie vermag an dieser Tatsache nichts zu ändern, da, wie Kurbatow[5]) fand, die Erscheinung nur von der Kristallisationstemperatur abhängt, und die beiden Formen des Jods sich lediglich durch ihre kristallinische Beschaffenheit unterscheiden.

Zur Erklärung der Verschiedenfarbigkeit der Lösungen nahmen Beckmann und Stock das Vorhandensein von Additionsverbindungen von Jod und dem Lösungsmittel an, womit die beobachtete Konstanz des Verhältnisses von Jodkonzentration im Dampf und in der flüssigen Phase des siedenden Gemisches nicht im Widerspruch stehe, sondern nach Nernst[6]) durch das Massenwirkungsgesetz gefordert werde. Um ihre Auffassung zu stützen, verglichen sie die Jodpartialdrucke gleichkonzentrierter ($1^0/_0$) Lösungen verschiedener Färbung, aber von annähernd gleichem Siedepunkt und fanden, daß diejenigen über den braunen Lösungen geringer waren als die über den violetten. Auch durch Untersuchung der Absorptionsverhältnisse der Jodlösungen im Ultra-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **7**, 52 (1894).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **6**, 31 (1890).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **6**, 358 (1890).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **58**, 554 (1907).
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **56**, 230 (1908).
[6]) Vergl. Theoret. Chem., V. Aufl., S. 464.

violett versuchte Beckmann in Gemeinschaft mit W. Demmering[1]) die Annahme von Additionsverbindungen in den braunen Lösungen wahrscheinlich zu machen. A. Hantzsch und A. Vagt[2]) haben später Versuche veröffentlicht, die sehr zugunsten dieser Auffassung sprachen. Sie bestimmten das Verteilungsverhältnis von Jod in zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln, die einmal Jod mit verschiedener Farbe lösten, das andere Mal gleichfarbige Lösungen lieferten, bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen und fanden, daß im ersten Fall mit steigender Temperatur und mit steigender Konzentration dieses zugunsten der violetten Phase zunahm, während es im anderen konstant blieb. Es muß aber hervorgehoben werden, daß in anderen Fällen durch den Versuch gezeigt worden war, daß in Lösungen, bei denen derartige Komplikationen nicht auftraten, das Teilungsverhältnis von der Temperatur unabhängig befunden wurde, daß andererseits bei den Versuchen, bei denen die Konzentration variiert wurde, das Ergebnis, im Sinne Hantzschs gedeutet, sich nicht ganz mit der oben erwähnten Forderung des Massenwirkungsgesetzes in Einklang befindet[3]). Es liegen aber noch eine weitere Anzahl Beobachtungen vor, die für eine Erklärung im Sinne Beckmanns sprechen. So beobachtete Vaubel[4]), daß eine wässrige Jodlösung durch Zusatz von viel konzentrierter Schwefelsäure violett wurde. Ferner bestimmte D. Strömholm[5]) die Löslichkeit von Jod und einer anderen Jod abgebenden Substanz $(CH_3)_4NJ_9$ einmal in den reinen Lösungsmitteln und dann nach Zusatz gewisser Mengen solcher Flüssigkeiten, die Jod violett bezw. braun lösen, und ermittelte das Verhältnis der Sättigungskonzentrationen für jeden Stoff. Er fand, daß bei Zusatz eines das Jod violett lösenden Mittels diese Verhältnisse für beide Stoffe gleich waren, bei Zusatz eines braun lösenden Stoffes dagegen verschieden und zwar in dem Sinne, daß der löslichere Stoff eine geringere Löslichkeitszunahme zeigte. Die Theorie verlangt nun, daß bei solchem Verhalten Addition zwischen dem zugesetzten Lösungsmittel und dem Jod eintritt. Ferner ist hier zu nennen die Beobachtung von Gautier und Charpy[6]), daß violette und braune Jodlösungen außerordentlich verschieden auf Bleiamalgam wirken, was sie freilich auf

---

[1]) Dissertation, Leipzig 1889.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **38,** 705 (1901); vergl. auch Hantzsch und Sebald, Zeitschr. f. physik. Chem. **30,** 258 (1899).

[3]) Vergl. Nernst, Theoret. Chem., V. Aufl., S. 464.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. **63,** 381 (1901).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chem. **44,** 721 (1903).

[6]) Compt rend. **110,** 645 (1890).

Grund ihrer unrichtigen Molekulargewichtsbestimmungen verkehrt deuten. Auch haben Beckmann und Stock gezeigt, daß die größere Löslichkeit des HgJ_2 in den das Jod braun lösenden Mitteln von Bedeutung für die Reaktion ist (loc. cit. S. 127, 130). Weiterhin will Carcano[1]) festgestellt haben, daß die violetten Lösungen von Jod im Gegensatz zu den braunen die Haut nicht angriffen. Gelegentlich einer in Gemeinschaft mit O. Denstorff[2]) angestellten Untersuchung über die Anlagerung der Halogene und Perhalogenwasserstoffsäuren an organische Sauerstoffverbindungen ist auch A. Hantzsch[2]) noch einmal auf die Jodlösungen zurückgekommen. Es konnte nämlich im besonderen gezeigt werden, daß eine Lösung von Jod und Dimethylpyron in Äthylenbromid, die nachweislich das Dimethylpyronjodid enthielt, braungefärbt war, womit der direkte Beweis der Existenz brauner Jodadditionsprodukte in Lösung geliefert war. A. Lachmann[3]) hat die Auffassung, daß es sich bei den braunen Lösungen von Jod um eine Verbindung von Gelöstem mit dem Lösungsmittel handele, durch die Natur des Lösungsmittels zu stützen gesucht. Er prüfte eine große Anzahl organischer Flüssigkeiten auf die Farbe, mit der sie Jod lösen, und fand, daß alle, die einen „ungesättigten Charakter" hatten, braun, die andern violett gefärbt wurden. Alle Zwischenfarben glaubte er auf ungenügende Reinigung der Lösungsmittel zurückführen zu können, und zeigte zum Beweis hierfür, daß eine nur 3,5 % Alkohol enthaltende Chloroformlösung vollständig braun gefärbt sei, während noch eine solche mit 0,2 % Alkohol diesen durch eine rötlichere Färbung erkennen ließ. Amyl- und Äthylenbromid liefern erst nach sorgfältiger Reinigung violette Lösungen. Lösungen in gewissen Nitroverbindungen mit ihrer violetten Farbe bilden allerdings eine Ausnahme seiner Theorie. Eine ähnliche Auffassung hat auch schon Vaubel[4]), der darauf hinwies, daß die violetten Lösungsmittel hauptsächlich unter den Kohlenwasserstoffen und ihren Halogenderivaten, die braunen in erster Linie unter den O- und N-haltigen Flüssigkeiten zu suchen seien. Arctowski[5]) fand andererseits für die Löslichkeit des Jods in dem violett lösenden CS_2 keinen stetigen Verlauf der Löslichkeitskurve und schloß daraus auf die Bildung von Additionsverbindungen des Jods auch in diesem Mittel. Endlich hat L. Bruner[6])

---

[1]) Boll. Chim. Farm. **47,** 5 (1908), ref. Chem. Centralbl. 1908, 1076.
[2]) Liebigs Ann. **349,** 1 (1906).
[3]) Journ. Amer. chem. Soc. **25,** 50 (1903).
[4]) A. a. O.
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **6,** 392 (1894).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chem. **26,** 145 (1898).

die Löslichkeit von Jod in Mischungen organischer Lösungsmittel ermittelt. Da er jedoch von der Ansicht ausgeht, daß in diesem Falle „die Bildung von Molekularverbindungen am meisten den heutigen Anschauungen widersprechen würde", so kommt er zu keinem Ergebnis, das für die vorliegende Untersuchung von Belang ist[1]).

Auffallender Weise hat die nähere optische Untersuchung der Jodlösungen zu derartigen Folgerungen nicht geführt. Unter den ersten haben wohl Liveing und Dewar[2]) violette Jodlösungen optisch untersucht und ihr Spektrum mit dem des Dampfes verglichen. Sie fanden die Absorptionsgrenze nach dem brechbaren Ende des Spektrums hin in den verschiedenen Medien nicht identisch. Gautier und Charpy[3]) unterscheiden nach ihren optischen Versuchen 4 Arten von Jodlösungen und beschreiben sie wie folgt: „Pour les solutions violettes on obtient un spectre, qui se rapproche de la vapeur d'iode, mais dans laquelle la bande obscure commence dans le jaune et empiète un peu plus sur le bleu qu'il n'a lieu avec la vapeur d'iode, pour les groupes suivants le déplacement de la bande obscure du côté du violet s'accentue: elle va du vert à l'indigo pour le deuxième, du milieu du vert au violet pour le troisième, enfin pour le quatrième elle couvre entièrement le bleu et le violet." Aber schon Rigollot[4]) zeigte, daß die Absorptionsspektren der sog. violetten Jodlösungen nicht als identisch anzusehen sind und glaubte nachweisen zu können, daß das Absorptionsmaximum mit der Zunahme des Molekulargewichtes des Lösungsmittels nach längeren Wellen wandert, während der Bruchteil des an dieser Stelle absorbierten Lichtes abnimmt. Krüss und Thiele[5]) führen die optischen Untersuchungen, die sie anstellen, zu der Auffassung, die allerdings bereits mit ihren eigenen kryoskopischen und ebullioskopischen Untersuchungen im Widerspruch steht, daß es sich bei den verschieden gefärbten Jodlösungen um Polymerisationserscheinungen handele, in Übereinstimmung mit Wiedemann,[6]) der zuerst über die Temperaturempfindlichkeit der Farbe der Jodlösungen berichtete und als Ursache dafür den Zerfall bezw. die Bildung polymerer Jodmoleküle ansah. Die Kundtsche Regel, die einen Zusammenhang angibt zwischen Brechungs-

---

[1]) Vergl. auch zur Frage der Natur dieser Lösungen die Diskussion Abegg-van't Hoff, Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 677 (1902).

[2]) Proc. Royal Soc. **35**, 71 (1883).

[3]) Compt. rend. **110**, 189 (1890).

[4]) Compt. rend. **112**, 38 (1891).

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **7**, 52 (1894).

[6]) E. Wiedemann, Wied. Ann. **41**, 299 (1890).

vermögen des Lösungsmittels und Farbe der Lösung, konnte nicht zur Erklärung herangezogen werden. Denn die Farbänderungen, die bei Temperaturerhöhung eintraten, erfolgten teilweise im entgegengesetzten Sinn und waren ungleich größer als die, welche aus rein physikalischen Gründen zu erwarten gewesen wären. Das Ergebnis, zu dem eine Prüfung des Beerschen Gesetzes durch Thiele[1]) an Lösungen in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Paraldehyd und Eisessig führte, kann wegen einer Unstimmigkeit zwischen Tabellen und graphischer Darstellung nicht in vollem Umfang erkannt werden. Sicher ist, daß das Gesetz sich in allen Fällen als ungültig erwies und den Verfasser zu keiner Änderung seiner Auffassung führte. Auch Coblentz'[2]) genaue und eingehende optische Messungen an Jodlösungen veranlassen den Autor nicht, bestimmte Folgerungen über den Zustand des Jods daraus zu ziehen, vielmehr schließt er seine Betrachtung über das bisher in dieser Frage Geleistete mit der pessimistischen Bemerkung: „The question of the exact composition of iodine in solution remains unsolved." Er untersucht die violetten Lösungen von Jod in Schwefelkohlenstoff und Chloroform und die braunen in Alkohol und Eisessig, außerdem die Absorptionsspektren des flüssigen und des festen Jods, und zwar im sichtbaren und ultraroten Gebiet. Obgleich die Untersuchung hauptsächlich unternommen wurde, um die bekannte Ultrarotdurchlässigkeit der Jodlösungen auf ihre Vollständigkeit in den einzelnen Lösungsmitteln und im Vergleich zu derjenigen des reinen Jods zu prüfen, lassen sich doch aus seinen Messungen zwanglos einige Tatsachen für die hier besprochene Angelegenheit folgern: Die violetten Lösungen erweisen sich als dem Joddampf optisch ähnlich, die braunen nicht. Im Ultrarot stimmen die Spektra der violetten Lösungen fast völlig mit den komplizierten Absorptionskurven der Lösungsmittel überein, entsprechend der anderwärts festgestellten Durchlässigkeit[3]) des Joddampfes für ultrarote Strahlen. Bei den braunen Lösungen kann von einer Identität nicht mehr die Rede sein. Im sichtbaren Gebiet entspricht dem Absorptionsgebiet des Joddampfes mit einem Maximum bei 480—500 $\mu\mu$[4]) eine Absorption der violetten Schwefelkohlenstofflösung mit dem Maximum bei etwa 515 $\mu\mu$. Unbedeutend erscheinen diese Abweichungen gegenüber dem Verhalten einer alkoholischen Jodlösung, die bei fast völliger Durchlässigkeit im Rot eine durch das übrige sichtbare Spektrum kontinuierlich zunehmende Absorption aufweist.

[1]) E. Thiele, Zeitschr. f. physik. Chem. **16,** 147 (1895).
[2]) Physic. Rev. **16,** 35 (1903) und **17,** 51 (1903).
[3]) Vergl. Kayser, Handbuch der Spektroskopie III, Kap. IV, S. 327.
[4]) Ebenda.

Zieht man das Fazit aus dieser historischen Betrachtung, so kann man sich glücklicherweise der obigen Bemerkung von Coblentz bei Berücksichtigung aller Tatsachen nicht ganz anschließen. Es kann als sicher erwiesen gelten (Beckmann), daß das Jod in Lösung nicht sich polymerisiert oder dissoziiert, und es ist wahrscheinlich gemacht (Hantzsch), daß entsprechend der ebenfalls zuerst von Beckmann ausgesprochenen Ansicht die braunen Jodlösungen Additionsverbindungen von Jod mit dem Lösungsmittel enthalten. Andererseits erscheint es aber wünschenswert, die optischen Eigenschaften der Jodlösungen von diesem Standpunkt aus noch einmal zu untersuchen, zumal gerade in neuerer Zeit die experimentellen und theoretischen Grundlagen für derartige Arbeiten weitgehende Förderung erfahren haben. Hat doch der Satz, der schon als die Grundlage der Arbeiten Hartleys, Vernons und vieler anderen Autoren zu gelten hat,[1]) daß das Lösungs-Absorptionsspektrum eines chemisch unveränderlichen Komplexes[2]) im allgemeinen nur sehr wenig mit den Eigenschaften des Lösungsmittels, mit der Temperatur und Verdünnung (Beersches Gesetz) sich ändert, gerade in neuester Zeit durch Hantzschs[3]) gemeinschaftlich mit R. H. Clark und P. Robertson ausgeführte Untersuchungen des Chromat-, Dichromat-, Permanganat- und Cupriammoniumkomplexes volle Bestätigung erfahren.

Als zweckmäßiger Ausgangspunkt für eine optische Untersuchung der Jodlösungen erschien die neben der Verschiedenheit der Färbung auffallendste optische Eigenschaft derselben, die E. Wiedemann zuerst beobachtete, nämlich die starke Veränderlichkeit ihrer Färbungen mit der Temperatur. Die Annahmen, die sich auf Grund der näheren Prüfung dieser Erscheinung über die Natur der Lösungen machen ließen, haben wir mit einer größeren Anzahl anderweitiger physikalisch-chemischer Beobachtungen an Jodlösungen in Einklang zu bringen gesucht, und sind so zu Schlüssen gelangt, die zu dem Ergebnis führten, daß alle Lösungen von Jod in organischen Mitteln aufzufassen sind als Gleichgewichte von der allgemeinen Form

$$Lm + J_2 \rightleftarrows LmJ_2$$

[1]) Vgl. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. III, Kap. 2 und 3.

[2]) Als unwesentliche Veränderungen sind nach Hantzsch auch die Einführungen „farbloser“ Radikale sowie die Ionisation anzusehen. Zu letzterer Frage ist besonders auch von G. Rudorf (Lichtabsorption in Lösungen, Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge von J. B. Ahrens, XII) Stellung genommen, doch kann dies für das hier behandelte Problem außer acht gelassen werden.

[3]) Berl. Ber. **41,** 1216 (1908); **41,** 4328 (1908); Zeitschr. f. physik. Chem. **63,** 367 (1908).

in denen je nach der Natur des Lösungsmittels die Additionsverbindung in sehr verschiedenen, aber in allen Fällen in nachweisbarer Menge vorhanden ist.

Zunächst werde über die zum Teil unter Mitwirkung von Herrn A. Hermsdorf ausgeführten Versuche in dieser Richtung Näheres mitgeteilt.

I. Zur Methode.

Das optische Untersuchungsverfahren, das angewandt wurde, war dasjenige der photographischen Fixierung der Spektra, das zweifellos vor jeder subjektiven Untersuchungsmethode viele Vorteile voraus hat und im ultravioletten Gebiet die einzig praktikable ist. Da es sich zunächst darum handelte, eine möglichst große Anzahl verschiedener Lösungen durch das sichtbare und ultraviolette Gebiet hindurch zu untersuchen und ihr Absorptionsspektrum in einem möglichst großen Temperaturintervall kennen zu lernen, so wurde, abgesehen von einer Anzahl später erwähnter Versuche, darauf verzichtet, die Absorptionskurven jeder einzelnen Lösung nach der von Hartley erdachten und von Baly[1]) und seinen Mitarbeitern verbesserten Methode für eine größere Anzahl von Temperaturen festzustellen, und ich begnügte mich, die Spektra jeder Lösung bei einer geeigneten Konzentration bei Zimmertemperatur und zwei extremen Temperaturen aufzunehmen. Und zwar erfolgten die Aufnahmen bei Zimmertemperatur in jedem Fall sowohl vor als nach der Abkühlung bezw. Erwärmung der Lösung, um zu erweisen, daß die erfolgten Temperaturänderungen keine dauernde Veränderung des Spektrums bedingt hatten, der sie verursachende Vorgang also ein umkehrbarer sei. Natürlich mußten bei den Aufnahmen im Ultraviolett auch das spektrale Verhalten der Lösungsmittel und der Einfluß der Temperaturänderung auf ihr Spektrum ermittelt werden.

Die Versuchsanordnung und das Verfahren, wodurch dies erreicht wurde, waren die folgenden:

Das verwendete Spektroskop war ein solches der Konstruktion von Bunsen und Kirchhoff, dessen Okularrohr durch ein photographisches Objektivrohr mit Kassettenschieber ausgetauscht werden konnte. Breite und Länge der entworfenen Spektrumbilder war derart, daß es möglich war, auf 6×9-Platten 14 Aufnahmen des Spektrums nacheinander und untereinander aufzunehmen. Für die Aufnahmen im

[1]) Vgl. Baly, Spektroskopie, Berlin, J. Springer 1908, S. 320 ff.

sichtbaren Teil diente ein Flintglasprisma, für diejenige im Ultraviolett ein Cornusches Quarzprisma und Quarzflußspatachromate als Linsen im Kollimator und Objektivrohr, die zwar ziemlich lichtschwach waren, dafür aber das Schrägstellen der Platten unnötig machten. Die Aufnahmen mit dem Flintglasprisma waren erforderlich, da die Dispersion des Cornuschen Prismas zu gering war, um damit Bestimmungen auch von nur einiger Genauigkeit ausführen zu können. Als Platten dienten für die Aufnahmen im Ultraviolett Dr. Schleußners Momentplatten, für den sichtbaren Teil die orthochromatischen Isolarplatten der Aktiengesellschaft f. Anilinf.-Fabrikation, für eine größere Anzahl Aufnahmen auch die noch im rot gut empfindlichen sogen. „Spektralplatten" der Firma: Wratten & Wainright, St. Croydon. Sie bedeuten zweifellos auf dem Gebiet der Fabrikation farbenempfindlicher Platten einen großen Fortschritt[1]); leider aber erschien uns die Empfindlichkeit der Platten, auch wenn sie aus einem Paket stammten, nicht immer gleichwertig, sodaß beim Vergleich verschiedener Platten Vorsicht geboten ist, was ja auch bis zu einem gewissen Grade für andere Plattensorten gilt. Als Lichtquelle benutzten wir in allen Fällen den Induktionsfunken zwischen Eisenelektroden, der von einem größeren Induktorium unter Parallelschaltung zweier Leydener Flaschen erzeugt wurde und auch für das sichtbare Gebiet eine völlig ausreichende Lichtquelle bietet. Der Strom im Sekundärkreis wurde mit einem Hitzdrahtinstrument gemessen und betrug bei allen zu vergleichenden Versuchen 1,9 bezw. 2,75 Ampères. Der Primärstrom wurde von der 110 Volt Spannung des städtischen Netzes unter Einschaltung eines Regulierwiderstandes abgenommen. Die Belichtungsdauer betrug für die Versuche im Ultraviolett 10 Sek., für die Aufnahme im sichtbaren Gebiet mußte sie über 5 Min. ausgedehnt werden, bei den Spektralplatten betrug sie im allgemeinen 3 Min.

Konzentration und Zusammensetzung der Entwickelung, Entwickelungsdauer und Zusammensetzung des Fixierbades waren für zu vergleichende Versuche stets dieselben. Die Spektralplatten bedürfen laut Vorschrift einer Entwickelungszeit von 130 Sekunden.

Da die Lösungen möglichst extremen Temperaturen ausgesetzt werden sollten, die oft erheblich über den Siedepunkten der Lösungsmittel lagen, so mußte von den üblichen gekitteten Küvetten mit plan-

---

[1]) Vergl. die auf Veranlassung von Kayser mit diesen Platten ausgeführte spektrophotographischen Arbeiten: C. J. O. Meisenbach, Unters. über d. roten Teil des mit $CaCl_2$ erzeugten Bogenspektrums; Zeitschr. f. wissensch. Photogr. usw. **6,** 217 u. 258 (1908); V. Haller, Unters. über d. langwelligen Teil des Ba-Spektrums.

parallelen Wänden abgesehen und die Lösungen in Röhren eingeschmolzen werden. Für die Versuche im sichtbaren Teil dienten hierzu Glasröhren, die möglichst optisch klar und von möglichst gleichem Lumen (10 mm) waren. Zu den Versuchen im Ultraviolett wurden die Lösungen in möglichst klare und etwas starkwandige Quarzrohre von gleichem Lumen eingeschmolzen, die von der Firma W. C. Heräus geliefert waren. Dadurch, daß das Licht mit Hilfe von geeigneten Linsen etwas konvergent die Absorptionsröhre traf und nach dem Austritt aus der Röhre durch weitere Linsen wieder parallel gemacht wurde, konnten solche Röhren verwendet werden, ohne daß, wie das beigefügte Bild einer Versuchsplatte ergibt, die Güte der Spektra darunter litt. Röhren aus Uviolglas, die ja in jeder Weite und zu billigem Preise im Handel zu haben sind, hatten sich leider als ungenügend durchlässig erwiesen.

Die Erhitzung der Absorptionsröhren erfolgte zunächst in den nach Beckmann von der Berliner Porzellanmanufaktur für ebullioskopische Bestimmungen hergestellten Dampfmänteln aus Porzellan mit Beobachtungsfenster, in denen geeignete Flüssigkeiten zum Sieden erhitzt wurden. In diesem Siedemantel befand sich zunächst ein unten geschlossenes, an der Stelle des Aus- und Eintrittes der Lichtstrahlen mit einer genügend weiten Öffnung versehenes Eisenrohr von 3 cm Durchmesser, in welches das Absorptionsrohr, in einer Führung gleitend so eingesenkt werden konnte, daß es immer wieder in dieselbe Lage gebracht werden konnte. Das Eisenrohr diente als Schutz gegen Explosionen der wie gesagt oft unter erheblichem Drucke (bis ca. 20 Atm.) stehenden Röhren. Später bin ich von der Erhitzung der Röhren in dem Beckmannschen Siedemantel abgegangen und habe das Eisenschutzrohr direkt elektrisch geheitzt. Das Rohr wurde zunächst mit einer isolierenden Schicht Asbest umgeben, und auf diese in ca. $^3/_4$ Länge des Rohres ein Nickeldraht von geeigneter Länge und Stärke aufgewickelt. Darauf wurde der Draht mit so viel einer wärmeschützenden Schicht Asbest umgeben, daß die beim Durchschicken des Stromes in dem Rohr erzeugte Temperatur in allen Teilen annähernd dieselbe war. Die zur Erzielung bestimmter Temperaturen in dem Heizrohr erforderlichen Watt wurden darauf durch Aichung mit Ampère- und Voltmeter ein für alle mal festgestellt, und es war bei den Versuchen nur erforderlich, mit Hilfe eines Regulierwiderstandes die erforderlichen Ampères durch den Ofen zu schicken, um in kurzer Zeit die gewünschte Temperatur zu haben. Außerdem war natürlich diese Vorrichtung kompendiöser als die vorher beschriebene.

Die Abkühlung erfolgte in einem Bade von Petroläther, der für ultraviolette Strahlen ausreichend durchlässig ist. Er befand sich in einem gut wirkenden Dewargefäß und wurde mittels einer kupfernen Kühlschlange, durch die flüssige Luft in der üblichen Weise gepreßt wurde, auf die erforderliche niedere Temperatur gebracht. Die Windungen der Kühlschlange waren an den erforderlichen Stellen natürlich so weit, daß sie den Durchgang des Lichtes nicht hinderten. Um ein Trübwerden der Badflüssigkeit völlig zu vermeiden, war das Dewargefäß mit einem Korkdeckel verschlossen, der außer derjenigen für das Luftzuleitungsrohr nur noch eine kleine Öffnung für das die Badtemperatur messende Pentanthermometer und endlich eine solche in der Mitte befindliche zur Einführung der Absorptionsröhre besaß. Das Kupferrohr war an dem Ende, an dem die verdampfte Luft ausströmte, unterhalb des Deckels abgeschnitten, sodaß beim Betrieb fortwährend ein Strom kalter, völlig trockner Luft durch eine weitere kleine Öffnung des Deckels austrat, und so das Eindringen von Luftfeuchtigkeit wirksam hinderte.

Von einer Untersuchung der Lösungen bei tiefen Temperaturen im Ultraviolett mußte experimenteller Schwierigkeiten halber abgesehen werden.

Als Vergleichsspektrum zur Bestimmung der Absorptionsgrenze eines Lösungsspektrums diente im sichtbaren Teil dasjenige des Heliums[1]) in einer Geißlerschen Röhre, im Ultraviolett das Spektrum einer Quarzquecksilberlampe mit Amalgamfüllung.[2])

Es wurde nun bei der Untersuchung stets so verfahren, daß zunächst das Spektrum der Lichtquelle unter Einschaltung einer leeren Absorptionsröhre in den Strahlengang aufgenommen wurde. Darauf wurden nach einander die Spektra der Lösung bei Zimmertemperatur, bei der zu untersuchenden extremen Temperatur und endlich — nach völliger und langsamer Wiederherstellung des anfänglichen Zustandes — noch einmal bei Zimmertemperatur aufgenommen. Da im ganzen Platz für 14 Spektra auf jeder Platte vorhanden war, so konnten auf einer solchen Platte im allgemeinen 3 Lösungen in der oben geschilderten Weise untersucht werden. Am Ende jeder Versuchsreihe wurde noch einmal die Lichtquelle zur Kontrolle von Platte und Funken photographiert. Das Vergleichsspektrum schloß die Spektraserie jeder Platte ab. Im Ultraviolett war es natürlich erforderlich auch das Absorptionspektrum

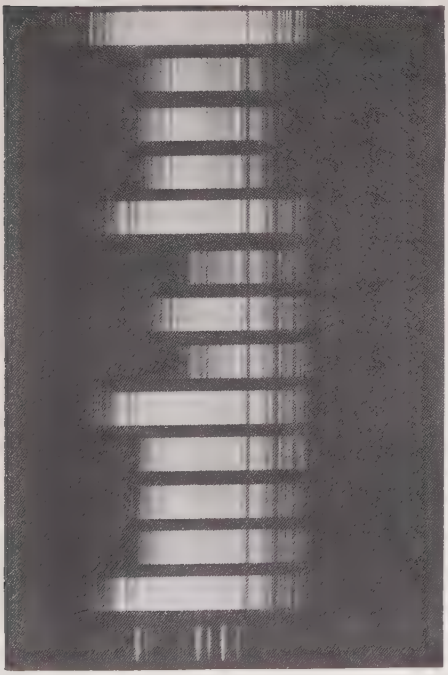
---

[1]) Vgl. Tschermack, Pflügers Archiv für die gesamte Physiologie **88**, 95 (1901).

[2]) L. Arons, Ann. d. Physik **23**, 176 (1907).

Positiv einer orthochrom. Platte mit Spektrenaufnahmen.

Sichtbarer Teil Ultraviolett Art des Spektrums:



Eisenfunke

Benzol + Jod, Zimmertemp.

Benzol + Jod, ca. + 190°

Benzol + Jod, Zimmertemp.

Eisenfunke

Äther + Jod, Zimmertemp.

Äther + Jod, ca. + 160°

Äther + Jod, Zimmertemp.

Eisenfunke

$CHCl_3$ + Jod, Zimmertemp.

$CHCl_3$ + Jod, ca. + 160°

$CHCl_3$ + Jod, Zimmertemp.

Eisenfunke

Helium

des Lösungsmittels und dessen Temperaturveränderlichkeit festzustellen. Diese wurde genau in der gleichen Weise ermittelt.

Für Schlußfolgerungen wurden naturgemäß nur solche Versuche herangezogen, bei denen Umkehrbarkeit der spektralen Veränderung in der oben definierten Weise konstatiert werden konnte. Dies war vor allen bei den Erhitzungsversuchen — worauf an anderer Stelle zurückzukommen sein wird — keineswegs immer der Fall. Dann wurde gewöhnlich der Versuch bei tieferen Temperaturen wiederholt und so ermittelt, ob überhaupt eine merkliche umkehrbare Änderung des Spektrums durch Temperaturerhöhung erzielt werden könnte.

Für die Reinheit der Lösungsmittel, insbesondere ihre Trockenheit, war die Abkühlung auf tiefe Temperaturen in vielen Fällen ein sehr gutes Kriterium. Viele der Lösungen, die noch Spuren von Feuchtigkeit enthielten, trübten sich dabei. Es erwies sich aber oft als unausführbar die Lösungsmittel unter Anwendung von Trockenmitteln und Destillation von den letzten Spuren Wasser zu befreien. In allen Fällen führte die folgende Methode zum Ziel. Ein kleines Destillierkölbchen mit seitlichem Ansatzrohr wurde mit einer bestimmten Menge des zu untersuchenden Lösungsmittels und einem geeigneten Trockenmittel (meist P_2O_5) beschickt, darauf in das Absorptionsrohr ein kleines Glasgefäßchen aus dünnwandigem Glas, welches das abgewogene, trockene Jod eingeschmolzen enthielt, und eine massive größere Glaskugel eingebracht und beide Gefäße durch das seitliche Ansatzrohr des Kölbchens zusammengeschmolzen. Darauf wurde das Ganze unter häufigem Umschütteln mehrere Tage sich selbst überlassen, schließlich das Lösungsmittel in die Absorptionsröhre überdestilliert und diese abgeschmolzen. Durch kräftiges Schütteln zerschlug sich leicht das dünnwandige das Jod enthaltende Glasgefäß an der Glaskugel und die Lösung erfolgte. Derartig gefüllte Röhren blieben auch bei den tiefsten Temperaturen bis zu ihrem Schmelzpunkt völlig klar.

Daß Lösungsmittel und Jod in möglichster Reinheit angewandt wurde, versteht sich von selbst. Wie vorsichtig man bei der Beurteilung der färbenden Eigenschaften eines Lösungsmittels sein muß, hat ja schon Lachmann[1]) dargelegt. Erhebliche Unregelmäßigkeiten sind vor allem beim Chloroform beobachtet worden. Es ergab sich nämlich, daß anscheinend unabhängig von dem Reinheitsgrad des Jods und des Lösungsmittels beim Zusammenbringen der Komponenten, oft aber auch erst, nachdem die zunächst normal gefärbte Lösung Wochen und Monate lang gestanden hatte, statt der üblichen violetten, braune Lösungen sich

[1]) loc. cit.

bildeten. Es ist uns leider nicht gelungen den Grund für diese anormale Färbung festzustellen. Weder auf die Anwesenheit von Verunreinigungen (sowohl das Chloroform wie das Jod wurden der sorgfältigsten Reinigung unterzogen, auch das Chloroform Anschütz kam zur Verwendung), noch auf Phosgenbildung oder anderweitige Licht- oder Temperatureinflüsse konnte sie zurückgeführt werden. Selbstverständlich wurden derartige Lösungen für die Untersuchung verworfen.

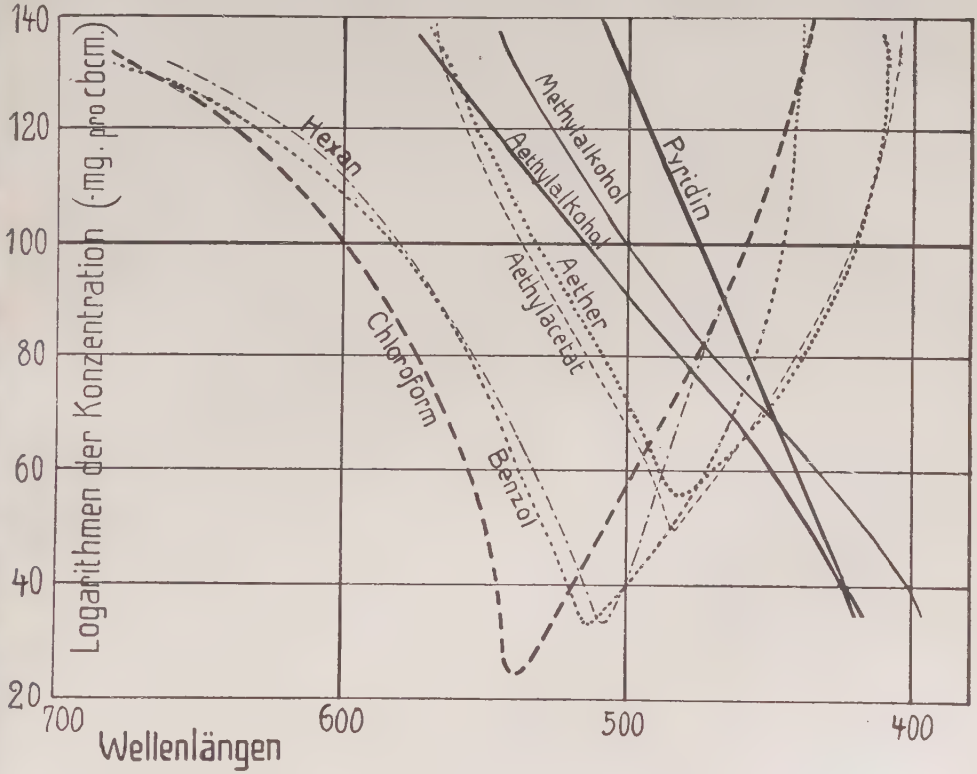
Von der Untersuchung der Absorptionsspektra von an sich leicht zersetzlichen Lösungsmitteln haben wir daher im ganzen völlig abgesehen. Deshalb wurden z. B. Lösungsmittel wie Alkylbromide, Alkyljodide und Bromoform nicht verwendet. Über die Herkunft und den Reinheitsgrad der Lösungsmittel seien an dieser Stelle noch einige Angaben gemacht. In allen Fällen wurden die reinsten Handelssorten verwendet und im allgemeinen der Behandlung mit dem geeignetsten und wirksamsten Trockenmittel und einer Rektifikation unterzogen. Nur Hexan (von C. A. Kahlbaum aus Isopropyljodid), ferner Thiophen, p-Xylol (von C. A. Kahlbaum) und Pyridin (von C. A. Kahlbaum), wurden direkt verwendet. Schwefelkohlenstoff wurde nach der von Obach[1]) angegebenen und im hiesigen Institut als wirksamst befundenen Reinigungsmethode gereinigt.

Die Konzentration der Lösungen betrug in allen Fällen ca. 1 mg Jod pro ccm. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß auch beträchtlichere Konzentrationsschwankungen keinen Einfluß auf die Lage der Absorptionsgrenzen hatten, wodurch wohl auch der Einfluß der Volumänderung der Lösung bei Temperaturänderung als irrelevant angesehen werden kann.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **26**, 299 (1882).

II. Optische Voruntersuchungen der Lösungen.

Untersucht man eine größere Anzahl gleichkonzentrierter Lösungen von Jod in möglichst verschiedenartigen Lösungsmitteln optisch, so ergibt



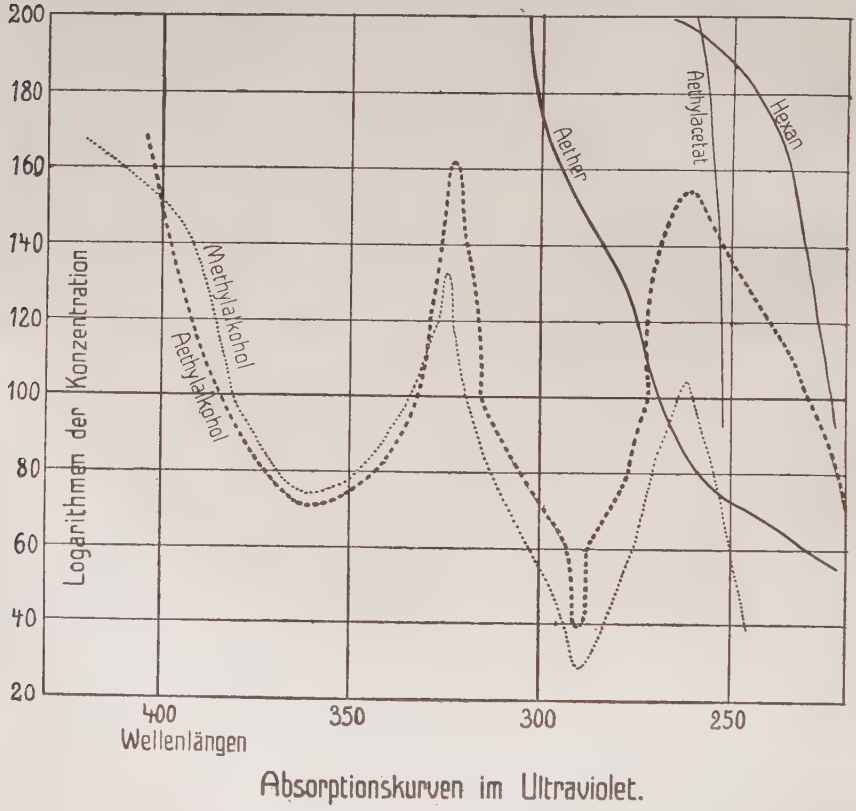
Absorptionskurven im sichtbaren Teil.

Tafel I.

sich, daß weder die Einteilung von Gautier und Charpy[1]) in 4 Gruppen, noch die allgemein übliche in violette und braune Lösungen zu Recht besteht. Dagegen findet man, daß der von Coblentz[2]) untersuchte

[1]) loc. cit.
[2]) loc. cit.

Schwefelkohlenstoff und der Äthylalkohol in der Tat zwei Lösungsmitteltypen darstellen, denen sich alle anderen Lösungen zuordnen lassen. Der Kürze halber sollen diese beiden Typen im folgenden ebenfalls „violette“ und „braune“ Lösungen genannt werden, jedoch mit dem ausdrücklichen Bemerken, daß diese Bezeichnungen nicht in allen Fällen der subjektiv beobachteten Färbung der Lösungen entsprechen.



Absorptionskurven im Ultraviolet.

Tafel II.

Noch charakteristischer werden diese Unterschiede, wenn man die Untersuchung über ein größeres Konzentrationsintervall ausdehnt. Die beigefügten Abbildungen, welche die nach der photographischen Methode von Hartley und Baly ermittelten Absorptionskurven darstellen, zeigen die charakteristischen Unterschiede der beiden Typen, wie sie schon auf etwas andere Weise von Coblentz für Alkohol und Schwefelkohlenstoff mitgeteilt wurden. Wie man ohne weiteres sieht, besteht der Unterschied darin, daß die violetten Lösungen ein breites

und beständiges Absorptionsgebiet im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums aufweisen, dessen Maximum zwar je nach der Natur der Lösungsmittel an verschiedenen Stellen liegt, das jedoch den gleichen Typus unmittelbar erkennen läßt und bei allen untersuchten, ja sehr verschiedenartigen Lösungsmitteln, eine nicht sehr verschiedene Beständigkeit aufweist. Jedoch ist nicht zu verkennen, daß die Beständigkeit mit zunehmender Verschiebung des Streifens nach dem violetten Ende etwas abnimmt. Desgleichen ist allen diesen Lösungen eine im Ultraviolett beginnende und nach dem kurzwelligen Teil zunehmende Absorption gemein. Ganz anders die braunen Lösungen. Hier ergibt zunächst die Untersuchung gleichkonzentrierter Lösungen eine viel stärkere Absorption im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums und im Ultraviolett, sodaß unter gleichen Konzentrationsbedingungen hier nur die langwelligen Strahlen bis etwa zum Grün auf der farbenempfindlichen photographischen Platte fixiert werden. Die Ermittelung der Absorptionskurven läßt dann erkennen, daß die Absorption im sichtbaren Teil herrührt von einem mit wachsender Konzentration rasch sich verbreiternden Absorptionsstreifen, dessen Maximum im Ultravioletten liegt. Außer diesem Streifen zeigt ferner das Kurvenbild für die Jod-Alkohollösungen einen zweiten dem erstgenannten naheliegenden Absorptionsstreifen von etwas geringerer Beständigkeit. Natürlich lassen diese Untersuchungen nur solche Lösungsmittel zu, die sich für ultraviolette Strahlen ausreichend durchlässig erweisen; wir mußten uns daher auf die Untersuchung von Alkoholen beschränken. Diese große spektrale Verschiedenheit der beiden Lösungsgruppen ließ es zweckmäßig erscheinen, die Temperaturveränderlichkeit der Spektra derselben zunächst einmal einzeln zu betrachten und darzustellen.

III. Die Temperaturveränderlichkeit der Absorptionsspektren.

a) Spektren der „violetten“ Lösungen.

Auf Tafel III a (am Schluß dieser Schrift) sind die Versuchsergebnisse, die nach der vorhin näher beschriebenen Untersuchungsmethode erhalten wurden, für die violetten Lösungen graphisch dargestellt. Die schraffierten Felder bedeuten die Gebiete, in denen auf der photographischen Platte eine Schwärzung nicht mehr beobachtet werden konnte, die unschraffierten charakterisieren das von der Lösung nicht oder nur in geringem Maße absorbierte Strahlengebiet. Die unten aufgetragenen Zahlen bedeuten die Wellenlängen, die in die schraffierten Felder eingetragenen die Temperaturen, bei welchen die Aufnahme des Spektrums erfolgte.

Betrachten wir zunächst jedes Lösungsmittel allein in bezug auf das allen gemeinsame Absorptionsgebiet im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums, so ersieht man, daß es sich in allen Fällen sehr erheblich, aber am stärksten bei den Lösungen verschiebt, deren Absorptionsgebiet schon bei Zimmertemperatur erheblich nach dem kurzwelligen Teil des Spektrums verschoben ist, und zwar entgegen der Forderung der Kundtschen Regel[1]) derart, daß der Absorptionsstreifen mit sinkender Temperatur nach dem violetten Ende wandert, bei Temperaturerhöhung in entgegengesetzter Richtung. Für den subjektiven Farbton der Lösung würde dies bedeuten, daß mit Temperaturabnahme ein Röter- bezw. Braunerwerden der Lösungen eintrete, bei Temperaturzunahme sich der Farbton nach violett änderte. Da aber, wie man sieht, gleichzeitig auch die Absorptionsgrenze im Gelb, soweit sie beobachtet werden konnte, in der gleichen Richtung wandert, so muß die hierdurch bedingte Verschiebung des Absorptionsstreifens erst recht die Farbänderung von violett nach rot, bezw. braun bei abnehmender Temperatur, die umgekehrte bei zunehmender Temperatur bedingen.

[1]) Vgl. G. Krüss und Ed. Thiele, loc. cit.

Dies kann als die allgemeine Erklärung der zuerst von E. Wiedemann[1]) gemachten Beobachtungen über die Farbänderung gewisser Jodlösungen betrachtet werden.

Vergleicht man andererseits das Verhalten der Lösungen untereinander, so ergibt sich, daß diejenigen Lösungen, deren Absorptionsgebiet am meisten nach dem violetten Ende bei Zimmertemperatur verschoben ist, die größten Änderungen durch Temperatureinfluß zeigen und zwar einerlei, ob sie der Abkühlung oder der Erwärmung unterworfen wurden. Auf diese Art wird erreicht, daß z. B. — wenn wir uns auf die Betrachtung der Absorptionsgrenze beschränken, die das Absorptionsgebiet im sichtbaren Teil nach den kürzeren Wellen hin abschließt — das Absorptionsgebiet der Lösung in Eisessig bei der Temperatur von $+190^0$ fast identisch wird mit demjenigen von Jod im Chloroform bei Zimmertemperatur, andererseits die bei Zimmertemperatur violett gefärbte Lösung von Jod in Phosphortrichlorid bei -90^0, soweit das sichtbare Spektrum in Frage kommt, ganz ähnliche Absorptionsverhältnisse zeigt wie eine Lösung von Jod in Benzol bei Zimmertemperatur. Derartige Beispiele ließen sich noch in größerer Zahl der Tafel entnehmen. In den Fällen, in denen keine Übereinstimmung zu beobachten ist, kann wenigstens eine beträchtliche Annäherung der Lagen der Absorptionsgrenzen festgestellt werden. Zusammengefaßt ergibt sich daraus, daß allgemein die violetten Lösungen — soweit wenigstens das sichtbare Spektralgebiet in Frage kommt — bei tiefer Temperatur den braunen Lösungen von Zimmertemperatur optisch ähnlich, ja vielleicht in gewissen Fällen mit ihnen identisch werden, und daß das Umgekehrte von den Lösungen dieser Gruppe gilt, deren Farbe subjektiv beobachtet braun erscheint.

Für die beobachtete Durchlässigkeitsgrenze für ultraviolette Strahlen lassen sich dagegen so allgemeine Gesetzmäßigkeiten nicht erkennen. Hier ist zwar ohne weiteres zu bemerken, daß in keinem der untersuchten Fälle der Jodgehalt ohne Einfluß auf die Durchlässigkeitsgrenze für das reine Lösungsmittel bleibt, sondern diese immer nach dem langwelligen Ende verschiebt,[2]) dagegen ist die Größe der Verschiebung im einzelnen Falle verschieden und steht in keiner Beziehung zu den Absorptionsverhältnissen im sichtbaren Teil. Erwärmung der Lösung hat aber fast immer den Einfluß, daß die Absorptionsgrenze nach dem

[1]) loc. cit.

[2]) Eine Ausnahme macht Chloroform. Doch sind hier die Vergleiche wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit von Chloroform für ultraviolette Bestrahlung überhaupt unsicher.

kurzwelligen Ende, also im entgegengesetzten Sinne verschoben wird. In den Fällen, wo das Umgekehrte eintritt, läßt die Erscheinung sich wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit daraus erklären, daß das Lösungsmittel im entgegengesetzten Sinne mehr oder weniger temperatur-

Tabelle 1a.

Versuche bei tiefen Temperaturen.

Untersuchter Stoff		Lage und Verschiebung der Absorptionsgrenze in Wellenlängen			Untersuchtes Temperaturintervall
		I.	II.	III.	
Hexan	Lösungsmittel	—	—	270	—
	Lösung	—	472–464	342–315	bis (−80°)
Phosphortrichlorid	Lösungsmittel	—	—	305	—
	Lösung	550–535	471–465	—	bis (−90°)
Chloroform	Lösungsmittel	—	—	253	—
	Lösung	—	464–454	—	bis (−55°)
Schwefelkohlenstoff	Lösungsmittel	—	—	376	—
	Lösung	—	462–401	—	bis (−90°)
Benzol	Lösungsmittel	—	—	287	—
	Lösung	—	—	—	—
Toluol	Lösungsmittel	—	—	286	—
	Lösung	543–569	445–438	374–373	bis (−90°)
p-Xylol	Lösungsmittel	—	—	294	—
	Lösung	—	—	—	—
Cymol	Lösungsmittel	—	—	295	—
	Lösung	543–569	463–445	384–382	bis (−75°)
Äthyläther	Lösungsmittel	—	—	sehr durchlässig	
	Lösung	492–540	432–402	—	bis (−85°)
Essigsäure	Lösungsmittel	—	—	249	—
	Lösung	—	—	—	—
Äthylacetat	Lösungsmittel	—	—	sehr durchlässig	
	Lösung	502–540	433–402	—	bis (−75°)

empfindlich ist. Auf diese Weise kann wohl der Fall eintreten, daß die im allgemeinen beobachtete Änderung überkompensiert wird. —

Tabelle 2a.

Versuche bei hohen Temperaturen.

Untersuchter Stoff		Lage und Verschiebung der Absorptionsgrenze in Wellenlängen			Untersuchtes Temperaturintervall	Besondere Bemerkungen
		I.	II.	III.		
Hexan	Lösungsmittel	—	—	270—272	bis (+160°)	
	Lösung	—	464–472	342—315	bis (+120°) bezw. bis (+180°)	
Phosphortrichlorid	Lösungsmittel	—	—	305—318	bis (+160°)	
	Lösung	571–569	470–475	nicht untersucht	bis (+190°)	
Chloroform	Lösungsmittel	—	—	253–253[1])	bis (+160°)	[1]) $CHCl_3$ wird durch Ultraviolettlicht besonders in der Wärme schnell verändert
	Lösung	—	453–463	242—253	bis (+160°)	
Schwefelkohlenstoff	Lösungsmittel	—	—	376—385	bis (+160°)	
	Lösung	—	451–463	384–397	bis (+160°)	
Benzol	Lösungsmittel	—	—	277—282	bis (+160°)	
	Lösung	—	452–458	367—347	bis (+190°)	
Toluol	Lösungsmittel	—	—	—	—	
	Lösung	—	—	—	—	
p-Xylol	Lösungsmittel	—	—	294—300	—	
	Lösung	—	442–446	400—390	bis (+120°)	
Cymol	Lösungsmittel	—	—	—	—	
	Lösung	—	—	—	—	
Äthyläther	Lösungsmittel	—	—	Ohne merkl. Absorption		
	Lösung	562–540	420–447	297 288	bis (+160°)	
Essigsäure	Lösungsmittel	—	—	249—257	bis (+190°)	
	Lösung	569–550	447–465	257—266	bis (+190°)	
Äthylacetat	Lösungsmittel	—	—	—	—	Reagiert bei hohen Temperaturen mit Jod
	Lösung	—	—	—	—	

Diese Versuche sind insofern etwas einseitig, als, wie schon erwähnt worden ist, hier die Abkühlungsversuche unterbleiben mußten. Im Fall des Schwefelkohlenstoffs, wo infolge der starken Absorption des Lösungsmittels diese Durchlässigkeitsgrenze auch bei dem Abkühlungsversuch zur Beobachtung gelangen konnte, wurde die erwartete Verschiebung nach dem weniger brechbaren Ende des Spektrums festgestellt. Dies ist aber auch alles, was sich über die Ähnlichkeit im Verhalten dieser Lösungsspektren aussagen läßt. Im allgemeinen kommt wie gesagt hier ein stark individuelles Verhalten zur Geltung. So beeinflußt z. B. der Zusatz von Jod die Durchlässigkeit der Lösungsmittel Hexan, Benzol, p-Xylol und Äther außerordentlich stark, während dies bei Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure nur in geringem Maße statthat. Hier treten die spezifischen optischen Eigenschaften der Lösungsmittel offenbar stark hervor. Hierdurch unterscheiden sich also die optischen Verhältnisse im Ultraviolett scheinbar wesentlich von denen im sichtbaren Gebiet,

Tabelle 3a.

Zahlenmäßige Darstellung der Verschiebung einer Absorptionsgrenze durch Temperaturänderung.

„Violette“ Lösungen.

Lösung	Verschiebung der Absorptionsgrenze in Wellenlängen pro 50° Temperaturänderung			Untersuchter Temperaturintervall	Untersuchungstemperaturen
	bei Temperaturerhöhung	bei Temperaturerniedrigung	Bruttoänderung		
Hexan	2,8	3,1	2,9	240°	+160°, +18°, −80°
Phosphortrichlorid	1,4	2,7	2,0	280°	+190°, +18°, −90°
Chloroform	3,5	6,8	4,7	215°	+160°, +18°, −55°
Schwefelkohlenstoff	4,2	28,7	14,8	250°	+160°, +18°, −90°
Benzol	1,7	—	1,7	172°	+190°, +18°, —
Toluol	—	3,25	3,3	108°	—, +18°, −90°
p-Xylol	2,0	—	2,0	102°	+120°, +18°, —
Cymol	—	9,7	9,7	92°	—, +18°, −75°
Äther	9,5	14,6	11,7	245°	+160°, +18°, −85°
Eisessig	5,3	—	5,3	172°	+190°, +18°, —
Äthylacetat	—	16,7	16,7	93°	—, +18°, −75°
Erhitzte ($POCl_3$) Lösung	5,7	—	5,7	142°	+160°, +18°, —

und man gewinnt den Eindruck, daß die Natur des Lösungsmittels das ultraviolette Spektrum nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ beeinflußt.

In den Tabellen 1a, 2a und 3a finden die hier erläuterten Beziehungen nun eine zahlenmäßige Darstellung. Und zwar in Tab. 1a und 2a insbesondere die Lage der photographisch fixierten Grenze der Absorption im Blau zunächst bei Zimmertemperatur der Lösung und dann durch einen Bindestrich damit verbunden, die Lage der Absorptionsgrenze bei der höchsten bezw. niedrigsten Untersuchungstemperatur, die noch in der vorletzten Spalte besonders angegeben wurden. In jeder Horizontalreihe finden sich, von den Angaben für die Lösungen getrennt, diejenigen für die Lösungsmittel, soweit diese zur Untersuchung gelangten. In Tab. 3a dagegen sind, da aus begreiflichen Gründen, wie schon erwähnt wurde, nicht sämtliche Lösungen bis zur gleichen Temperatur erwärmt bezw. abgekühlt werden konnten, die Verschiebungen der Absorptionsgrenzen im Blau, die allen diesen Lösungen gemein ist, in Wellenlängen pro 50° Temperaturänderung angegeben und zwar in Spalte 2 bei Temperaturerhöhung, in Spalte 3 bei Temperaturerniedrigung und in Spalte 4 die Änderung für das gesamte Temperaturintervall.

Die Zahlen zeigen zunächst klar, daß die Veränderungen in allen Fällen so beträchtlich sind, daß sie wohl in keinem der angeführten Fälle auf rein physikalische Änderungen (Volumänderung, Änderung des Brechungsvermögens usw.) zurückgeführt werden könnten.[1])

Man erkennt ferner, daß ausnahmslos die durch Temperaturerniedrigung bei diesen Lösungen hervorgerufenen Änderungen beträchtlicher sind als die durch Temperaturerhöhung erzeugten, daß ferner, wie schon erwähnt wurde, sich eine Tendenz in dem Sinne bemerkbar macht, daß diejenigen Lösungen, deren Absorptionsgrenze am weitesten nach dem violetten Ende verschoben erscheint, im allgemeinen auch die stärkere Veränderlichkeit sowohl bei Temperaturerhöhung als auch bei Temperaturerniedrigung zeigen, daß sich jedoch bei Betrachtung der Gesamtveränderung ungeachtet dieser Regelmäßigkeiten ein sehr individuelles Verhalten bemerkbar macht. Auch diese Betrachtung führt also zu der Auffassung, daß es in jedem Falle ein ganz spezifischer chemischer Vorgang ist, der die beobachteten Farbänderungen bedingt, daß aber andererseits doch zwischen Farbe bei Zimmertemperatur und Temperaturveränderlichkeit ein gewisser Zusammenhang besteht.

---

[1]) Untersucht man wässrige Lösungen von Kaliumpermanganat (bis + 160°), von Cr_2O_7'' und CrO_4'' (bis + 200°), alkoholische Fuchsinlösung (bis + 100°), so beobachtet man keine merklichen Änderungen ihrer Spektra, was mit den Versuchen und der Auffassung von A. Hantzsch im Einklang steht.

b) Spektren der „braunen“ Lösungen.

Ganz entsprechend sollte nun mit einer größeren Anzahl brauner Lösungen verfahren werden. Doch zeigte sich sehr bald, daß nur einige wenige Lösungen dieses Typus das Erhitzen auf höhere Temperaturen vertrugen, ohne dauernd verändert zu werden. Nachdem wir eine ganze Reihe von vergeblichen Versuchen in dieser Richtung auch unter Anwendung geringerer Temperaturen ausgeführt hatten, glaubten wir diese Eigentümlichkeit als ein Charakteristikum dieser Art Lösungen ansehen zu können und beschränkten uns in der Hauptsache auf Abkühlungsversuche. Konzentration der Lösungen, Belichtungsdauer und Intensität der Lichtquelle blieben die gleichen wie bei den unter a angegebenen Versuchen. Die Ergebnisse sind im folgenden in der gleichen Weise wie bei a in Tabelle 1b, 2b und 3b wiedergegeben. (Für die graphische Darstellung der Versuche vgl. Tafel IIIb am Schluß dieser Schrift.) Wie schon erwähnt, ist bei diesen Lösungen bei entsprechender Konzentration das Durchlässigkeitsgebiet auf die längeren Wellen des sichtbaren Spektralgebietes beschränkt, mithin nur eine Absorptionsgrenze zu beobachten. Sie wird, wie man aus Tafel IIIb erkennt, bei Temperaturerniedrigung nach dem brechbaren Ende, bei Temperaturerhöhung im entgegengesetzten Sinne verschoben. Ersteres hat zur Folge, daß die Jodlösungen dieser Art beim Abkühlen einen deutlich grünlichen Farbton erhalten. Wie man insbesondere aus Tabelle 3b erkennt, die in der gleichen Weise er-

Tabelle 1b.

Versuche bei tiefen Temperaturen.

Untersuchter Stoff		Lage und Verschiebung der Absorptionsgrenze in Wellenlängen			Untersuchtes Temperaturintervall	Bemerkung
		I.	II.	III.		
Aceton	Lösungsmittel	—	—	331	—	
	Lösung	—	491–458	—	bis (—80°)	
Äthylalkohol	Lösungsmittel	—	—	durchlässig	—	
	Lösung	—	500–475	—	bis (—80°)	
Pyridin	Lösungsmittel	—	—	307	—	
	Lösung	—	463–452	—	bis (—40°)	
Schwefligsäureanhydrid	Lösungsmittel	—	—	—	—	Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert das Jod völlig aus.
	Lösung	—	—	—	—	

Tabelle 2b.

Versuche bei hohen Temperaturen.

Untersuchter Stoff		Lage und Verschiebung der Absorptionsgrenze in Wellenlängen			Untersuchtes Temperaturintervall	Bemerkung
		I.	II.	III.		
Aceton	Lösungsmittel	Reagiert schon bei mäßigem Erhitzen mit Jod				
	Lösung					
Äthylalkohol	Lösungsmittel	Reagiert schon bei mäßigem Erhitzen mit Jod				
	Lösung					
Pyridin	Lösungsmittel	—	—	307–316	bis (+160°)	Bei Anwendung höherer Temperaturen tritt dauernde Veränderung ein.
	Lösung	—	463–502	—	bis (+120°)	
Schwefligsäureanhydrid	Lösungsmittel	vgl. Tafel IIIb.			—	
	Lösung				bis (+ 70°)	
Phosphoroxychlorid	Lösungsmittel	—	—	248–257	bis (+160°)	
	Lösung	vgl. Tafel IIIb.			bis (+190°)	
Thiophen	Lösungsmittel	—	—	337–334	—	
	Lösung	vgl. Tafel IIIb.			bis (+160°)	

Tabelle 3b.

Zahlenmäßige Darstellung der Verschiebung einer Absorptionsgrenze durch Temperaturänderung.

„Braune" Lösungen.

Lösung	Verschiebung der Absorptionsgrenze in Wellenlängen pro 50° Temperaturänderung			Untersuchter Temperaturintervall	Untersuchungstemperaturen
	bei Temperaturerhöhung	bei Temperaturerniedrigung	Bruttoänderung		
Aceton	—	16,8	16,8	98°	—, +18°, —80°
Äthylalkohol	—	12,8	12,8	98°	—, +18°, —80°
Pyridin	19,1	9,5	15,6	160°	+120°, +18°, —40°
Thiophen Schwefligsäureanhydrid $POCl_3$ frisch bereit. Lösg.	Über das Resultat der Versuche mit diesen Lösungsmitteln siehe die späteren Ausführungen, ferner Tafel I.				

halten wurde wie 3a, sind die Änderungen auch hier sehr erheblich und zwar auch hier sowohl bei Temperaturerhöhung wie bei dem entgegengesetzten Einfluß, wie aus den Versuchen an Pyridinlösung deutlich hervorgeht.[1])

Es hätte nun nahe gelegen diese in gewissem Sinne unvollständigen Versuche durch solche bei so geringen Konzentrationen zu komplettieren, bei denen die oben beschriebenen Absorptionsstreifen auftraten, deren Verhalten bei Temperaturänderung man hätte in ähnlicher Weise verfolgen können, wie das mit den Streifen der Spektra des violetten Typus erfolgt war. Wir haben dies zunächst aus zwei Gründen unterlassen. Einmal konnte man nicht ohne weiteres (besonders nach den Versuchen von Krüß und Thiele) annehmen, daß die Verdünnung ohne Einfluß auf die in Frage stehenden Gleichgewichte in der Lösung sein würde, und ferner war zu befürchten, daß die experimentelle Genauigkeit durch so hochgradige Verdünnung wesentlich leiden würde durch den wachsenden Einfluß event. Verunreinigungen des Lösungsmittels. Sind doch schon die hier verwendeten Lösungen (1 mg Jod pro ccm) als recht verdünnte zu bezeichnen. Der Untersuchung sehr dünner Schichten (Absorptionsröhren!) stellten sich aber apparative Schwierigkeiten in den Weg. Wir haben deshalb von einer Fortsetzung der Untersuchung in dieser Richtung abgesehen.

Auch hier spricht jedenfalls die Größe der Temperaturveränderlichkeit der einen untersuchten Grenze für damit verbundene chemische Vorgänge, und ebenso wie bei den oben besprochenen violetten Lösungen tritt hier eine Verschiedenheit der Spektren und eine verschieden große Empfindlichkeit zutage, die kaum andere als chemische Ursachen haben kann. Besonders bemerkenswert sind ferner die tiefer greifenden, dauernden, chemischen Veränderungen, die hier bei Einwirkung höherer Temperaturen beobachtet werden und im allgemeinen die hier angewandte Untersuchungsmethode, soweit höhere Temperaturen in Frage kommen, unmöglich machen. Es wird sich an späterer Stelle Gelegenheit finden, noch einmal auf die in gewissen Jodlösungen beobachteten dauernden Änderungen zurückzukommen. Da wir viele chemische Reaktionen organischer Verbindungen kennen, bei denen die eigentliche Verbindung (z. B. Substitution) über eine Anlagerungsverbindung oder Zwischenstufe erfolgt, so liegt die Vermutung nahe, daß auch hier, wo ja verschiedene andere Umstände noch mehr dafür sprechen, die leichte Bildung von Anlagerungsverbindungen die relativ große Empfindlichkeit der Stoffe gegenüber Jod erklärt.

[1]) Die Homologen der untersuchten Lösungsmittel verhalten sich analog. Ihre nähere Untersuchung ist daher unterblieben.

Wenden wir nun einmal auf diese Erscheinungen die Hypothese an, daß in den Jodlösungen Gleichgewichte zwischen freiem und an das Lösungsmittel gebundenem Jod bestehen, so ist zunächst klar, daß diese Gleichgewichte in gewissem Sinne von der Temperatur abhängig sein werden und daß ferner, da der Additionsverbindung ein anderes Spektrum zukommen wird, als dem freien Jod, bei Temperaturänderung immer auch Änderungen im Spektrum auftreten müssen. Über die Art, wie sich das Gleichgewicht mit der Temperatur ändert, ist die wahrscheinlichste Annahme die, daß die Additionsverbindung mit Zunahme der Temperatur zerfällt. Von vornherein wird man ferner sagen, daß diejenigen Lösungen, deren Spektren sich am meisten von dem des Joddampfes entfernen, am meisten von der Additionsverbindung enthalten werden; das sind aber nun sicher die Lösungen der zweiten Gruppe, mit dem Absorptionsmaximum im Ultraviolett, dessen eine Grenze aber weit in das sichtbare hineinreicht. Nehmen wir nun an, daß dieses Spektrum dem der Additionsverbindung im allgemeinen entspricht, so werden wir aus der Abnahme bezw. Zunahme dieses oder eines ähnlichen und demjenigen des freien Jods die beobachteten Änderungen zu erklären haben, vorausgesetzt, daß eben nur diese chemischen Vorgänge die spektralen Änderungen bedingen.

Gehen wir zunächst nur allgemein auf den beobachteten Temperatureinfluß ein — es wird an späterer Stelle, wenn die hier gemachten Voraussetzungen auf ihre Richtigkeit näher geprüft sein werden — darauf zurückzukommen sein, so sehen wir, daß im großen und ganzen die beobachteten Erscheinungen sich mit der obigen Hypothese in Einklang bringen lassen.

Bei Temperatursteigerung d. h. Abnahme der relativen Menge der Additionsverbindung und Zunahme der relativen Menge freien Jods tritt eine Abnahme der Absorption im brechbareren Teil des sichtbaren Spektrums bezw. im Ultraviolett entsprechend der größeren Durchlässigkeit des freien Jods in diesen Gebieten und Zunahme der Absorption im langwelligen Teil des Spektrums entsprechend der geringeren Durchlässigkeit des freien Jods in diesem Gebiete, bei Temperaturabnahme d. h. Zunahme der relativen Menge der Additionsverbindung und Abnahme der vorhandenen Menge freien Jods, dagegen treten die den oben genannten entgegengesetzten spektralen Veränderungen ein. Wie große Veränderungen von Lösung zu Lösung beobachtet werden, wird natürlich von der Temperaturempfindlichkeit des Lösungsgleichgewichtes, die von Fall zu Fall verschieden sein kann, aber auch von rein optischen Verhältnissen abhängen. Bei den Lösungen von Jod in Äther, Äthyl-

acetat usw. scheinen die Verhältnisse für eine Beobachtung der spektralen Veränderlichkeit am günstigsten zu liegen. Es steht auch mit der oben gemachten Annahme in Einklang, daß die Lösungen der 1. Gruppe d. h. die sog. violetten Lösungen stärkere Veränderlichkeit bei Temperaturerniedrigung d. h. bei solchen Veränderungen zeigen, die eine Bildung bezw. eine Zunahme der Additionsverbindung erwarten lassen.

Daraus aber, daß auch die „violettesten“ Lösungen einerseits, die also an freiem Jod reichsten, und andererseits die braunen Lösungen, die an gebundenem Jod reichsten, Temperaturveränderlichkeit in mehr oder weniger erheblichem Grad zeigen, geht hervor, daß wir es in sämtlichen hier untersuchten Lösungen mit durch Temperaturänderung beeinflußbaren Gleichgewichten zu tun haben.

IV. Weitere Untersuchungen zur Erklärung des optischen Verhaltens von Jodlösungen.

In dem Vorangegangenen ist angenommen worden, was ja auch schon von anderer Seite[1]) betont worden ist, daß in denjenigen Lösungen die relativ größte Menge an freiem Jod anzunehmen sein wird, deren Farbe sich dem des undissoziierten Joddampfes am meisten nähert. Denn es ist vielfach festgestellt, daß „ideale" verdünnte Lösungen auch optisch angenähert dem Gaszustande des gelösten Stoffes entsprechen. Da mit sinkender Temperatur sich alle untersuchten Lösungen von diesem Zustand immer mehr entfernen, so würde dieser Befund mit der Annahme von Additionsgleichgewichten dann im Einklang stehen, wenn sich wahrscheinlich machen ließe, daß die Reaktion, die zur Additionsverbindung führt, unter Wärmeabgabe vor sich ginge. In den Versuchen und Beobachtungen von A. Hantzsch und Vagt über die Veränderlichkeit des Teilungsverhältnisses mit der Temperatur zwischen zwei verschiedenfarbigen Jodlösungen, kann bereits ein Beweis hierfür erblickt werden. Im nachstehenden ist nun versucht worden auf die folgende Weise diese Auffassung zu stützen.

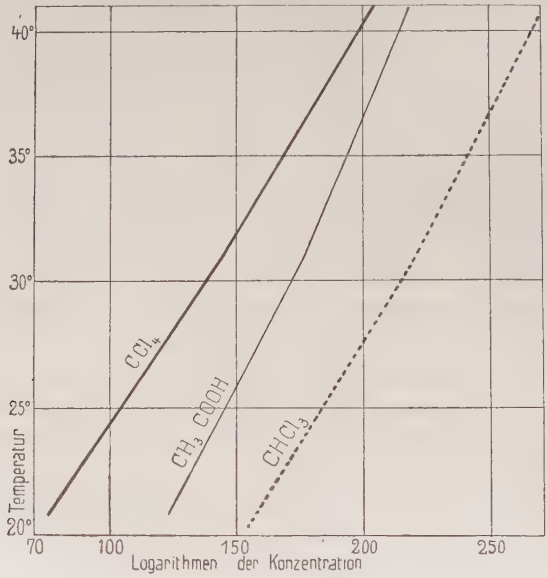
Betrachtet man nämlich einmal die Abhängigkeit der Löslichkeit in Lösungen von verschiedenem „Solvationsgrad[2])" von der Temperatur, so war bei Gültigkeit obiger Annahme zu erwarten, daß die relative Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur in den braunen Lösungen geringer sein würde, weil ja in diesen Fällen infolge der Zunahme von Additionsverbindung mit sinkender Temperatur dem reinen Temperatureffekt d. i. der Löslichkeitsabnahme entgegengewirkt werden würde. Andererseits konnte vermutet werden, daß wenn wirklich die Addition des Jods unter Wärmeentwicklung erfolgte, der Wärmeverbrauch bei

[1]) E. Beckmann, l. c.; Lachmann usw.

[2]) Walden und Centnerzwer (Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 321 [1906]) haben diese Bezeichnung nach dem Vorgang von Th. Richards für die der Hydratbildung analogen Vorgänge angewendet.

der Auflösung von Jod in solchen Mitteln, in denen die Addition mutmaßlich beträchtlich ist, wesentlich geringer sein würde, als in den rein violettfärbenden Mitteln.[1])

Die Versuche zur Bestimmung der Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur wurden in der üblichen Weise ausgeführt, daß Glasflaschen, die das Lösungsmittel mit einem Überschuß von Jod enthielten, im Thermostaten bei verschiedenen Temperaturen bis zur Einstellung des Gleichgewichts geschüttelt wurden, und darauf der Jodgehalt der Lösung titrimetrisch ermittelt wurde. Die Gleichgewichte



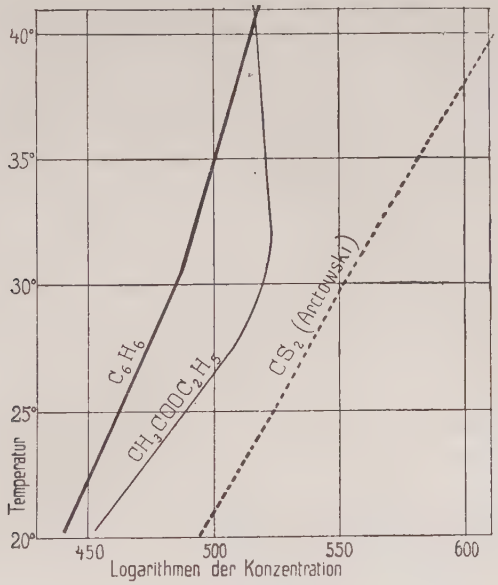
Tafel IV.

wurden von niederen und höheren Temperaturen her erreicht und übereinstimmend gefunden. Die Versuchsergebnisse sind in Tafel IV u. V, um einen Vergleich der relativen Löslichkeitsänderung von einem zum anderen Lösungsmittel zu ermöglichen, so dargestellt, daß als Ordinaten die Temperaturen, als Abszissen die Logarithmen der Konzentrationen aufgetragen sind. Die Kurve für CS_2 ist nach den Versuchsdaten von Arctowsky[2]) konstruiert und reiht sich trotz der beträchtlichen Löslichkeit des Jods in diesem Mittel gegenüber den anderen untersuchten violetten Lösungen in der erwarteten Weise ein. Man erkennt leicht,

[1]) Vergl. Thomson, thermoch. Messungen Bd. III; ferner W. Biltz, Lösungen anorg. Salze in Wasser, Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 215 ff.

[2]) loc. cit.

daß die Kurven eine um so steilere Form annehmen, d. h. die relative Änderung der Löslichkeit des Jods in den betreffenden Lösungsmitteln um so geringer ist, je mehr sich die Farbe der Lösungen nach braun ändert. Beim Äthylacetat ist bei höheren Temperaturen offenbar die Wirkung des Zerfalles der Additionsverbindung so beträchtlich, daß mit steigender Temperatur eine Abnahme der Löslichkeit festzustellen ist. (Vergl. die beobachtete starke Veränderlichkeit des Absorptionsspektrums.)[1])



Tafel V.

Die Bestimmung der Lösungswärmen[2]) wurde in der üblichen Weise unter Berücksichtigung der Konvergenztemperatur ausgeführt. Als Kalorimeter diente ein versilbertes, gut wirkendes Dewargefäß, das auf einem Korkfuß ruhte und einen gut isolierten Handrührer aus Glas enthielt. Der Wasserwert des ganzen Systems einschließlich des Thermometers und der das Jod enthaltenden dünnwandigen Glaskugeln, die im Augenblick, wo die Lösung vor sich gehen sollte, durch einen leichten

[1]) Vielleicht liegen die Verhältnisse hier aber komplizierter. Vergl. V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig 1907, S. 61.

[2]) Derartige Bestimmungen an Elektrolyten in wässriger Lösung haben übrigens die Kenntnis von Hydratbildung schon nicht unwesentlich gefördert, vergl. W. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chem. **40** u. **43**, ferner Bousfield und Lowry, Trans. Far. Soc. **3**, 123 (1907).

Druck mit dem Rührer zertrümmert werden konnten, wurde durch den kalorischen Effekt der Auflösung von Chlorkalium in Wasser ermittelt. Für die spezifischen Wärmen der Flüssigkeiten wurden diejenigen der reinen Lösungsmittel angenommen. Als Thermometer diente ein Beckmannsches mit $^1/_{100}$-Gradteilung. Die Versuche wurden bei der gleichen Temperatur ausgeführt und mehrfach kontrolliert.

Tabelle 4.

Lösungswärme von 1 g Jod in cal.:

Chloroform	Schwefelkohlenstoff	Benzol	Äther	Äthylalkohol	Pyridin
— 21,52	— 20,78	— 18,36	— 7,83	— 7,58	+ 17,80
— 21,65	— 20,50	— 18,51	— 7,91	— 7,75	+ 17,58

Wie die in Tabelle 4 wiedergegebenen Resultate zeigen, nehmen wirklich die Lösungswärmen in der nach obigem zu erwartenden Weise ab; d. h. je mehr sich die Farbe der Jodlösung nach braun bezw. gelb ändert, je mehr also nach der oben gemachten Annahme Additionsverbindung in ihr enthalten ist, um so geringer ist der Wärmeverbrauch bei der Auflösung. Beim Pyridin ist sogar eine erhebliche positive Wärmetönung beim Auflösen des Jods zu beobachten.

Gegen die gemachte Annahme, daß sämtliche hier in Betracht gezogenen Jodlösungen als derartige Lösungsgleichgewichte zu betrachten wären, in denen nur die relative Menge der vorhandenen Additionsverbindung sehr beträchtliche Unterschiede aufweist, könnte der Sprung geltend gemacht werden, der sich zwischen den Lösungsspektren von Gruppe 1 und Gruppe 2 geltend machte und der ja von vornherein zu einer Zweiteilung der Lösungen geführt hat. Es könnte geschlossen werden, daß entweder die Spektra der Additionsverbindung von Lösungsmittel zu Lösungsmittel so verschieden sind, daß aus den optischen Verhältnissen auch kein angenäherter Schluß auf die Menge der in einer jeden Lösung enthaltenen Additionsverbindung zu ziehen sei oder wenigstens daß Additionsverbindungen von ganz anderer Art der Bindung und Grad der Komplexität in den sogenannten braunen Lösungen vorhanden wären.

Wenn der Unterschied der Lösungen von Gruppe 2 und Gruppe 1 wirklich nur darin bestände, daß erstere relativ mehr einer im übrigen den Verbindungen, die wir, wenn auch in geringer Menge, in den Lösungen von Gruppe 1 vermuten, gleichartige Additionsverbindung enthielten,

so müßte es eigentlich gelingen, durch bloße Temperaturerhöhung, welche nach unserer Annahme den Zerfall der Additionsverbindung bedingt, umkehrbar eine Lösung von Typus 2 in eine solche von Typus 1 überzuführen, und umgekehrt durch Temperaturerniedrigung das freie Jod einer violetten Lösung soweit in Bindung zu bringen, daß die bei Zimmertemperatur violette Lösung durch bloße Abkühlung ihre Durchlässigkeit für die kurzwelligen Strahlen des Spektrums vollständig verlöre. Beim Versuch einer Umwandlung der zweiten Art ist man durch die Grenzen, welche Löslichkeit des Jods in dem betr. Mittel sowie der Schmelzpunkt des Lösungsmittels ziehen, ziemlich eingeschränkt. Auch hat man mit der Trägheit chemischer Reaktionen bei den tiefen Temperaturen zu rechnen, so daß man nicht sicher ist, ob man es mit Gleichgewichtsverhältnissen zu tun hat. Im ersten Fall stört die vorhin geschilderte Zersetzlichkeit der Lösungen von Typus 2, die auch schon bei mäßig hoher Temperatur merklich wird und die Beobachtung umkehrbarer Änderungen auf optischem Wege unmöglich machte. Es ist daher begreiflich, daß unter den von uns zuerst untersuchten Lösungen kein solcher Fall zu finden war. Andererseits schien es nicht ausgeschlossen, daß sich solche Lösungsmittel würden aufsuchen lassen, die den erwarteten Verhältnissen entsprachen.

Nach einigem Suchen ist es nun tatsächlich gelungen, eine Anzahl von Jodlösungen herzustellen, die bei Zimmertemperatur dem Typus der braunen Lösungen entsprechen, durch bloßes Erhitzen aber umkehrbar in Lösungen vom violetten Typus verwandelt werden können. Es sind dies Lösungen von Jod in Thiophen und Schwefligsäureanhydrid. Ihre Spektra und deren Veränderung bei Temperaturerhöhung sind in Tafel IIIb am Schlusse dargestellt. Zu diesen Lösungen gesellt sich noch, wenn auch nicht mit der gleichen Beweiskraft, diejenige von Jod in Phosphoroxychlorid. Diese Lösung zeigt ein etwas abweichendes Verhalten. Nach dem Erhitzen kehrt nämlich die Lösung nur ganz unvollkommen in das frühere Stadium zurück, denn an Stelle der anfänglichen starken Absorption ist nun nur noch eine solche ähnlich der der Ätherlösung geblieben; beim erneuten Erhitzen verhält sich dann auch die Lösung ähnlich wie eine solche von Jod in Äther. Diese Veränderung in der Wärme, die, wie ein eigens dazu angestellter Versuch zeigte, bei etwa 100° ziemlich plötzlich eintritt, erfolgt nun auch, wenn die Lösung der Einwirkung von ultraviolettem Licht ausgesetzt wird, schon bei Zimmertemperatur. Bereits eine 10 Sekunden lange Bestrahlung mit dem ultravioletten Licht des Eisenfunkens genügt, um die Lösung für einen großen Teil des ultravioletten und sichtbaren

Strahlengebietes durchlässig zu machen. Bei der Konstitution des $POCl_3$ ist die dieser Erscheinung zugrunde liegende chemische Veränderung kaum anders als durch eine Umlagerung der sich zunächst bildenden Molekularverbindung zu erklären: Beim Lösen von Jod in $POCl_3$ entsteht primär in ziemlich vollständiger Weise eine Additionsverbindung, welche die starke Absorption des kurzwelligen Teiles des Spektrums bedingt. Durch die genannten Wirkungen wird eine Additionsverbindung erzeugt, die weniger beständig ist und bei Zimmertemperatur zum Teil in freies Jod und Lösungsmittel zu zerfallen scheint. Das Lösungsmittel übrigens ist weder durch Bestrahlung noch durch Erhitzung dauernd veränderlich. Die so erhaltenen verschiedenen Spektra dieser Lösungen und ihre Veränderlichkeit beim Erhitzen sind ebenfalls in Tafel IIIb dargestellt. — Bei diesen Erscheinungen ist allerdings die Wirkung einer Verunreinigung nicht völlig ausgeschlossen. Da wir jedoch die Verhältnisse, wie sie in Tafel IIIb dargestellt sind, wiederholt und mit verschiedenen Proben reinen Phosphoroxychlorids beobachteten, so erscheint dies unwahrscheinlich.

Den umgekehrten Vorgang, d. h. die umkehrbare Verwandlung einer violetten Jodlösung in eine solche etwa von den optischen Eigenschaften einer alkoholischen Jodlösung durch bloße Abkühlung zu realisieren, ist dagegen mit einer chemisch einheitlichen Substanz nicht möglich gewesen. Nur mit dem Paraffinöl des Handels konnte die Erscheinung beobachtet werden. Kühlt man nämlich die bei Zimmertemperatur violette Lösung auf -90^0 ab, so wird sie so zähflüssig, daß sie nicht mehr fließt, bleibt aber völlig klar und homogen. Die hierbei stattfindende Spektrenveränderung ist ebenfalls in Tafel IIIb dargestellt. Man sieht, das Licht wird bis zu den gelben Strahlen so stark absorbiert, daß die Einwirkung auf die Platte ausbleibt. Beim Erwärmen kommt die alte Durchlässigkeit wieder zustande.

Sehen wir aber auch von diesem besonderem Fall ab, so ist doch durch die beiden zuerst erwähnten Beispiele genugsam dargetan, daß der violette Typus in den braunen umkehrbar überzuführen ist, kurzum, daß ein „genetischer“ Zusammenhang zwischen den beiden Lösungsarten besteht. Die große optische Verschiedenheit kann also darin begründet sein, daß wir es bei der einen Art Lösungen mit weitgehend addierten, bei der anderen in der Hauptsache mit freiem Jod zu tun haben. Bei diesen allgemeinen Folgerungen ist allerdings die eine Annahme gemacht, daß nämlich die „sichtbare“ Farbe der Additionsverbindungen im wesentlichen in allen Fällen eine ähnliche ist, unabhängig von der Natur des addierenden Lösungsmittels. Es mag gleich

hier erwähnt werden, daß diese Frage endgültig zu entscheiden nur möglich wäre, wenn es gelänge die Verbindungen zu isolieren und ihr Absorptionsspektrum optisch zu untersuchen. Dies erscheint aber natürlich bei der Natur dieser Verbindungen in vielen Fällen von vornherein ausgeschlossen.

Wir haben daher versucht, im nachstehenden noch auf einem anderen als dem optischen Wege zu zeigen, daß die „addierende Kraft“ der Lösungsmittel gegen Jod im Sinne der obigen Auffassung bei den einen Lösungsmitteln erheblicher ist als bei den andern.

V. Kryoskopische Versuche.

Um die „addierende Kraft“ eines Lösungsmittels, d. h. den Grad zu bestimmen, in dem unter bestimmten Bedingungen der Konzentration Addition zwischen Jod und einem Lösungsmittel eintritt, hat die auf der folgenden Überlegung begründete Methode mit Vorteil angewendet werden können. Bestimmt man nämlich die Gefrierpunktserniedrigung, die ein indifferentes Lösungsmittel, das gewisse Mengen eines Stoffes enthält, der sich mit Jod zu verbinden vermag, erfährt, wenn man bestimmte Mengen Jod darin auflöst, so ist zu erwarten, daß die Depression in dem Maße kleiner ausfällt als der Zahl der sich mit dem gelösten Stoffe verbindenden Moleküle entspricht, mithin ein bedeutend höheres scheinbares Molekulargewicht gefunden wird.[1]) Voraussetzung für die Möglichkeit solchen Schlusses ist einmal, daß durch den Zusatz des fremden Stoffes die Konstante des Lösungsmittels nicht wesentlich beeinflußt wird, und daß bei den geringen Konzentrationen, unter denen aus der Depression ein bindender Schluß über die Zahl der in Lösung vorhandenen Moleküle gezogen werden darf, die Menge des Additionsproduktes noch eine durch die Methode meßbare Größe besitzt. Versuche in dieser Richtung haben die gewünschten Resultate geliefert.

Um Änderung der physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels durch Zusatz des aktiven Stoffes zu vermeiden, wurde als indifferentes Lösungsmittel zunächst ein solches gewählt, dessen Konstante möglichst nahe mit derjenigen der aktiven Stoffe übereinstimmt. Es fand sich in p-Xylol mit der Konstanten 43, dessen Eigenschaften z. B. durch Zusatz von Eisessig mit 39 als Konstante und Pyridin mit 53—55 nicht wesentlich beeinflußt werden konnten. Da es aber wünschenswert war, noch eine Anzahl anderer Stoffe, wie Alkohol und Aceton heranzuziehen, deren Konstante bislang nicht bekannt ist, so haben wir uns einmal auf die

[1]) A. Hantzsch hat die Existenz von Dimethylpyronjodid auf ähnliche Weise in einer Lösung von Jod und Dimethylpyron in Tetrachlorkohlenstoff nachgewiesen (Liebigs Ann. **349**, 10 [1903]), und auch sonst hat diese Methode dem Nachweis von der Beständigkeit von Hydraten in nicht wässrigen Medien gedient. (Jones, Lobry de Bruyn, Bruni und Manuelli u. a.)

Verwendung einer möglichst geringen Konzentration beschränkt, bei der die event. Beeinflussung der Wahrscheinlichkeit nach gering sein mußte, andererseits wurde stets so verfahren, daß zunächst die Erniedrigung bezw. das Molekulargewicht des zu prüfenden aktiven Stoffes, darauf dessen Einfluß auf die durch Jodzusatz hervorgerufene Depression bestimmt wurde, und nun die Bestimmung des Molekulargewichts bei Zusatz der Stoffe in der umgekehrten Reihenfolge erfolgte. Waren die beobachteten Anomalien in beiden Fällen gleichsinnig und prozentisch annähernd gleich, so konnte unbedenklich die Bildung einer Additionsverbindung als Ursache angesehen werden. Die nachfolgenden Tabellen zeigen die gewonnenen Ergebnisse.

Tabelle 5a—h.

a) Pyridin und Jod in p-Xylol.

p-Xylol: K = 43; Pyridin K = 54.

	g Pyridin	g Pyridin auf 100 g Lösgsm.	g Jod	g Jod auf 100 g Lösgsm.	Gefrierpunktserniedrigung	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechn.
I.	0,1112	1,112	—	—	0,508	94,1	79
	—	—	0,3286	3,286	0,091	1080,2	254
	—	—	0,4098	4,098	0,164	1074,5	
II.	—	—	0,2522	2,522	0,418	259,4	254
	—	—	0,4178	4,178	0,682	263,4	
	0,0650	0,650	—	—	+ 0,018 ?	?	79
	0,1268	1,268	—	—	0,036	1514,6	
	0,1904	1,904	—	—	0,236	346,9	

b) Alkohol und Jod in p-Xylol.

	g Alkohol	g Alkohol auf 100 g Lösgsm.	g Jod	g Jod auf 100 g Lösgsm.	Gefrierpunktserniedrigung	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
I.	0,0910	0,960	—	—	0,601	68,7	46
	0,2092	2,092	—	—	0,967	93,0	
	0,3196	3,196	—	—	1,190	115,5	
	—	—	0,4256	4,256	0,602	304,0	254
	—	—	0,5668	5,668	0,813	299,8	

	g Alkohol	g Alkohol auf 100 g Lösung	g Jod	g Jod auf 100 g Lösgsm.	Gefrier-punkts-erniedrigung	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
II.	—	—	0,3084	3,084	0,516	257,0	254
	—	—	0,5734	5,734	0,946	260,6	
	0,0606	0,606	—	—	0,367	71,0	46
	0,1200	1,200	—	—	0,601	85,9	
	0,1872	1,872	—	—	0,768	104,8	
	0,2456	2,456	—	—	0,914	115,5	

c) Aceton und Jod in p-Xylol.

	g Aceton auf 100 g Lösungs-mittel	g Jod auf 100 g Lösungs-mittel	Gefrierpunkts-erniedrigung	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
I.	0,870	—	0,589	63,5	58
	2,102	—	1,391	65,0	
	3,568	—	2,228	68,8	
	—	0,590	0,060	422,8	254
	—	4,894	0,625	336,7	
II.	—	2,868	0,496	248,1	254
	—	5,700	0,996	246,1	
	1,086	—	0,622	75,1	58
	2,424	—	1,392	74,9	

d) Äther und Jod in p-Xylol.

	g Äther auf 100 g Lösungs-mittel	g Jod auf 100 g Lösungs-mittel	Gefrierpunkts-erniedrigung	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
I.	1,016	—	0,533	81,97	74
	2,628	—	1,383	81,71	
II.	—	1,282	0,220	250,6	254
	—	3,050	0,515	254,7	
	0,576	—	0,255	97,1	74
	1,598	—	0,785	87,5	

e) Nitrobenzol und Jod in p-Xylol.

g Nitrobenzol auf 100 g Lösungsmittel	g Jod auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunktserniedrigung	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
1,802	—	0,619	125,2	123
3,162	—	1,073	126,7	
—	0,530	0,072	316,5	254
—	2,404	0,377	274,2	
—	4,466	0,718	267,5	

f) Methylalkohol und Jod in p-Xylol.

g Methylalkohol auf 100 g Lösungsmittel	g Jod auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunktserniedrigung	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
1,052	—	0,780	58,0	32
1,880	—	1,062	76,1	
2,868	—	1,290	95,6	
—	0,722	0,093	323,8	254
—	3,140	0,436	309,7	
—	4,282	0,605	304,3	

g) Eisessig und Jod in p-Xylol.

K für Eisessig = 59.

	g Eisessig auf 100 g Lösungsmittel	g Jod auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunktserniedrigung	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
I.	1,060	—	0,393	116,0	60
	2,504	—	0,879	122,5	
	—	1,846	0,314	252,8	254
	—	4,544	0,725	269,5	
II.	—	3,606	0,606	255,9	254
	—	6,252	1,024	262,5	
	1,476	—	0,529	120,0	60
	3,142	—	1,070	126,2	

h) Schwefelkohlenstoff und Jod in p-Xylol.

g Schwefelkohlenstoff auf 100 g Lösungsmittel	g Jod auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunktserniedrigung	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
—	1,856	0,310	257,4	254
—	3,502	0,570	264,2	
0,826	—	0,437	81,3	76
3,088	—	1,622	81,9	

Bei den Versuchen mit Pyridin in Tab. 5a sind bei Versuch II im ganzen 0,4178 g Jod zugesetzt. Nimmt man an, daß die Additionsverbindung je ein Molekül der Komponenten enthält und daß die Addition vollständig vor sich geht, so dürfte die äquivalente Menge Pyridin, d. h. 0,1299 g noch keine merkliche Erniedrigung bedingen. Dies ist nun angenähert auch der Fall. Bei Zusatz von mehr Pyridin treten darauf wieder fast die zu erwartenden Erniedrigungen ein. Pyridin und Jod vereinigen sich also, vorausgesetzt, daß ein Molekül Jod sich mit einem Molekül Pyridin verbindet, selbst in dieser großen Verdünnung so gut wie vollständig. Das Nitrobenzol, das als eine andere organische stickstoffhaltige Substanz herangezogen wurde, zeigt, wie die Versuche lehren, viel geringere Anlagerungsfähigkeit (vgl. Tab. 5e).

Obgleich die Isolierbarkeit einer Additionsverbindung aus einer Lösung über die darin vorhandene Menge derselben nichts zuverlässiges aussagen kann, so mag doch über die Leichtigkeit, mit der dies bei einer Lösung von Jod in Pyridin gelingt, einiges an dieser Stelle erwähnt werden. Versetzt man nämlich eine Lösung von Jod in Pyridin mit viel Wasser, so fällt ein gelber, anscheinend amorpher Körper aus, der Jod und Pyridin in molekularem Verhältnis enthält. Wie sich durch Versuche unter Veränderung der Konzentration in weiten Grenzen zeigen ließ, ist dies Verhältnis unabhängig von der Konzentration, liegt also eine feste Lösung nach Art der Lösung von Jod in Benzol[1]) nicht vor. Allerdings erwies sich diese Verbindung als sehr unbeständig, denn bereits beim Trocknen an der Luft und im Vakuum des Exsikkators zerfiel sie unter Hinterlassung von schwarzem elementaren Jod. Analoge Isolierungsversuche mit Alkohol und Aceton waren übrigens erfolglos. Jedoch sei erwähnt, daß

[1]) Vgl. E. Beckmann und A. Stock, Zeitschr. phys. Chem. **17**, 107, (1895). — Pyridinperjodide von der allgemeinen Form $C_5H_5NHJ \cdot J_x$ sind in größerer Zahl bekannt, vgl. Beilstein IV, 3. Aufl., S. 106.

die Abscheidungen, die bei der starken Abkühlung einer bei Zimmertemperatur mit Jod gesättigten alkoholischen Lösung eintreten, jedenfalls eine Jod-Alkoholverbindung darstellen. Wegen der Schwierigkeit ihrer Trennung von anhaftender Mutterlauge mußte jedoch von einer Bestimmung der Zusammensetzung abgesehen werden.[1])

Diese Versuche vereint mit dem Ergebnis der Bestimmung der Lösungswärme in Pyridin zeigen deutlich die besonders große Affinität, die Jod zu Pyridin zu haben scheint.

Kehren wir zur Betrachtung der kryoskopischen Versuche zurück, so ist andererseits auffällig, daß Eisessig trotz der braunen Farbe seiner Lösung keine Depressionsanomalien zeigt, wenn er in jodhaltigem p-Xylol gelöst wird. Betrachten wir jedoch die Depression, die Eisessig für sich liefert, so sehen wir, daß er in p-Xylol, wie bekanntlich in Benzol, dimolekular gelöst ist. Nehmen wir nun an, daß auch die hier mögliche Molekularverbindung ein Molekül Eisessig auf ein Molekül Jod enthält, so wird hier die zwischen den gleichartigen Molekülen des Eisessigs bestehende Affinität die Bildung einer solchen Verbindung verhindern können. Bei den Alkoholen und Aceton liegen die Verhältnisse offenbar ähnlich, auch hier ist eine nicht unerhebliche Assoziation dieser Stoffe in ihren Lösungen in p-Xylol auf Grund der beobachteten Molekulargewichte anzunehmen. Hier ist jedoch offenbar die Affinität zwischen Jod und Alkohol groß genug, um wenigstens teilweise diejenigen zwischen den gleichartigen Molekülen zu überwinden und es zur Bildung der Additionsverbindung kommen zu lassen. Wir sehen also, daß auch bei dieser Methode für die Beurteilung der Affinitätsbeziehung zwischen 2 Stoffen Vorsicht geboten ist. Haben wir eine Lösung des Jods in einem Überschuß der anderen Komponenten der Additionsverbindung vor uns (Lösung von Jod in Aceton, Alkohol usw.), so kann bei diesen, wie wir wissen, zwar auch in reinem Zustand teilweise assoziierten Stoffen, die Bindung des Jods an die immerhin noch in großer Zahl vorhandenen freien, einfachen Moleküle erfolgen. Daher die braune bezw. gelbe Farbe der Lösungen. Schwefelkohlenstoff, der in p-Xylol normal gelöst ist, zeigt keine Depressionsanomalien, vereinigt sich also offenbar mit Jod unter diesen Bedingungen nicht.

---

[1]) Additionsverbindungen von Alkohol und Aceton mit Brom sind vor kurzem erst auf ähnliche Weise von Mc. Intosh (Journ. Chem. Soc. **87**, 784, 1905) isoliert worden. Vielleicht würde eine von Walker und Mc. Intosh zur Isolierung von Halogenwasserstoffverbindungen mit Alkohol, Aceton und Äther beschriebene Methode hier zum Ziel führen (vgl. Journ. Chem. Soc. **85**, I, 1904, Transactions 924).

Um von den Komplikationen infolge eintretender Assoziation frei zu sein, die eine endgültige Einordnung der Lösungsmittel nach ihrer jodbindenden Kraft nicht recht zuläßt, und um überhaupt den vielleicht vorhandenen spezifischen Einfluß des p-Xylols zu berücksichtigen, wäre es wünschenswert gewesen, die Verhältnisse noch in einem anderen Lösungsmittel kennen zu lernen. Leider erwies sich der hierzu herangezogene Tetrachlorkohlenstoff, dessen Schmelzpunkt (ca. -24^0) bequeme experimentelle Behandlung versprach, nicht als verwendbar, da seine Löslichkeit für Jod beim Schmelzpunkt auf ein Minimum herabsinkt. Eine andere für diese Untersuchungen wenigstens als nachteilig zu bezeichnende Eigenschaft liegt in seinen außerordentlich hohen Konstanten, denn auch bei mäßig kleinen Einwürfen ist es nicht angängig eine größere Anzahl Depressionen hintereinander mit dem Beckmann-Thermometer zu messen. Da jedoch die große Abweichung der Konstanten von derjenigen des Chloroforms auffällig war, und die praktische Verwertbarkeit dieses Lösungsmittels zu kryoskopischen Bestimmungen nahe liegt — es ist ein wohlfeiles Lösungsmittel von noch bequem erreichbarer Schmelztemperatur — so schien eine genaue Kenntnis dieser Konstanten wünschenswert und es mögen daher einige hierüber angestellte Versuche mitgeteilt werden.

Man sieht, daß sie etwas mit der Natur der gelösten Substanz veränderlich ist. Feuchtigkeit scheint jedoch, wie ad hoc ausgeführte Versuche zeigten, ohne wesentlichen Einfluß zu sein. Ob hier Assoziationserscheinung oder Verunreinigung des Lösungsmittels eine Rolle spielen, muß einstweilen dahingestellt bleiben. Es muß daher vorläufig das Mittel der ausgeführten Bestimmungen als der wahrscheinlich richtigste Wert für die Konstante angesehen werden. Dies ist: 299.[1]) Ein Vergleich dieses Wertes mit dem mit Hilfe der Schmelzwärme berechneten ist leider nicht möglich, da letztere nicht bekannt ist.[2])

Von einer Verwendung des Tetrachlorkohlenstoffs für kryoskopische Bestimmungen zur Ermittlung von Additionsverbindung haben wir aus den oben angeführten Gründen abgesehen und sind auch nicht wieder auf solche Bestimmungen zurückgekommen, da nach Abschluß unserer Versuche von Hildebrandt und Glascock[3]) eine Untersuchung er-

[1]) Neuerdings ist übrigens dieser Wert von Herrn cand. Niescher kontrolliert und übereinstimmend gefunden worden.

[2]) Über die bekannten phys. Konstanten des Tetrachlorkohlenstoffs vgl. die Monographie von B. M. Margosches in der Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vortr. von Ahrens, XI. Bd. (1904).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31,** 26 (1909).

Tabelle 6.

Bestimmung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung von Tetrachlorkohlenstoff.

Bestimmung der Konstanten mit einer Probe, die noch spurenweise Wasser enthielt (geringe Trübung beim Ausfrieren).

Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts-erniedrigung	Konstante
Kampher	1,164	2,265	295,8
Benzil	1,442	2,013	293,2

Tetrachlorkohlenstoff, sorgfältig getrocknet und direkt in das Gefrierrohr destilliert.

Fraktion	Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts-erniedrigung	Konstante
I.	Äthyläther	0,7729	2,981	285,4
	Kampher	0,3490	0,695	302,7
		0,7483	1,560	316,9
II.	Äthyläther	0,5202	2,010	286,0
	Kampher	0,3301	0,685	315,4
		0,6373	1,303	310,8

Weitere Versuche mit verschiedenen gelösten Stoffen und Fraktionen des Lösungsmittels.

Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts-erniedrigung	Konstante
Toluol	0,5987	1,860	285,8
	1,1066	3,353	278,8
Toluol	0,3388	1,097	297,9
	0,8533	2,696	290,8
	1,1775	3,634	283,9
Benzil	0,7699	1,185	323,2
	1,1243	1,682	314,2

schien, auf die am Schluß dieser Arbeit näher eingegangen werden wird. Die darin angestellten kryoskopischen Versuche mit Bromoform und Äthylenbromid als gemeinsame Lösungsmittel bestätigen unsere Ergebnisse. So liefert beispielsweise äthylalkoholhaltiges Bromoform mit Jod die Konstante 110 statt 138, Äthylenbromid 71 statt 120, enthalten die Lösungsmittel Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff usw., so liefern sie mit Jod normale Konstanten.[1])

Jedenfalls ergibt sich, daß trotz der infolge von Assoziation des Lösungsmittels eintretenden Komplikationen der Gleichgewichtsbedingungen wir hier auf einem ganz anderen Wege zu derselben Reihenfolge der Lösungsmittel hinsichtlich ihrer addierenden Kraft kommen, die wir auf Grund der optischen Eigenschaften gefolgert hatten, und die mit den Versuchen über Löslichkeitsänderung und Lösungswärme in Einklang steht.

---

[1]) Die Verfasser haben nun weiter versucht die Gleichgewichtskonstante für den Vorgang

$$n \times \text{Lösungsmittel} + J_2 \rightleftarrows J_2 \times (\text{Lösungsmittel})_n$$

zu bestimmen, indem sie zu einer Lösung von Jod in einem violett lösenden Mittel allmählich gewogene Mengen eines „aktiven" Lösungsmittels zugaben und die Durchlässigkeit dieser Lösungen für blaues Licht, welches von den violetten Lösungen so gut wie vollständig durchgelassen wird, kolorimetrisch mit der Durchlässigkeit einer braunen Vergleichslösung (in welchem Mittel ist nicht angegeben!) verglichen. Aus der Abnahme der Durchlässigkeit glaubten sie unter der Annahme, daß es sich um eine Reaktion handelt, bei der 1 Mol. Jod mit 1 Mol. Lösungsmittel reagiert, die Menge der gebildeten Additionsverbindung in jedem Fall bestimmen zu können. Die Verfasser haben aus ihren Daten die Konstanten einer größeren Reihe solcher Gleichgewichte berechnet und in einem Fall (Äthylacetat und Jod) durch Ermittlung der Konstanten bei 12° und 28° die Bildungswärme für die Additionsverbindung zu 3060 Cal. pro Grammmolekül nach der van't Hoffschen Gleichung festgestellt.

Obgleich zugegeben werden darf, daß die berechneten Konstanten die addierende Kraft der einzelnen Lösungsmittel qualitativ charakterisieren und daher als eine wertvolle Ergänzung zu den übrigen diesbezüglichen Versuchen betrachtet werden können, so muß doch darauf hingewiesen werden, daß die Annahmen, welche zu ihrer Berechnung führen, zum Teil noch unbewiesen sind. So kann nicht ohne weiteres vorausgesetzt werden, daß die sogenannten violetten bezw. inaktiven Lösungsmittel ohne Einfluß auf das Gleichgewicht sind, vielmehr ist es nach den hier mitgeteilten Temperaturversuchen nicht unwahrscheinlich, daß auch diese Lösungen in geringem Maße Komplexe enthalten; ebenso wenig ist aber wohl erwiesen, daß die braune Standard-Lösung nur Komplexmoleküle enthält. Endlich muß aber wohl, falls die Messungen exakte Gültigkeit besitzen sollen, angenommen werden, daß die Additionsverbindungen genau die gleiche Farbe besitzen, gleichgültig, welches der Lösungsmittel sich an das Jod addiert. Dies ist aber weder bewiesen noch wahrscheinlich. Bemerkenswert ist ferner, daß die Konstanten für eine Reaktionsgleichung von Form: $KC = C_1 \times C_2$ passen, d. h. daß das Lösungsmittel immer als einfaches Molekül reagieren soll.

Fassen wir also alles bisher über die Beziehung zwischen Farbe, Temperatur und Zustand der Lösung gefundene zusammen, so berechtigen die Tatsachen vollkommen dazu, die Ursache der bei Temperaturänderungen beobachteten spektralen Veränderungen in einer Bildung bezw. in einem Zerfall der unter Wärmeaufnahme sich bildenden Additionsverbindung zwischen Jod und Lösungsmittel zu suchen, deren relative, bei Zimmertemperatur vorhandene Menge allerdings sehr wesentlich von der Natur des Lösungsmittels abhängt.

Es drängte sich nun von selbst die Frage auf, wie wir uns den „Mechanismus“ der beobachteten spektralen Veränderung zu denken haben. Nehmen wir an — was man nach dem vorigen bis zu einer gewissen Annäherung tun kann — daß die Absorptionskurve, wie sie die Chloroform-Jodlösung lieferte, der Absorption des freien Jods entspricht, wie die Kurve von Alkohol-Jod der Additionsverbindung, so wird man in allen den Lösungen, bei denen beide Absorptionsgebiete zur Beobachtung gelangten, zwanglos dieselbe Scheidung machen können. Man wird also bei einer Verschiebung des Gleichgewichtes im Sinne einer Vermehrung der Additionsverbindung ein Verschwinden des dem freien Jod zukommenden Absorptionsgebietes und ein Stärkerwerden des der Verbindung zukommenden Streifens zu erwarten haben. Wie kommt nun aber die beobachtete Verschiebung des dem freien Jod zugehörigen Absorptionsstreifens bei Temperaturabnahme d. h. bei Zunahme der Additionsverbindung auf Kosten des vorhandenen freien Jods zustande? Hier kam nun eine Untersuchung von A. Schuster[1]) zu Hilfe, der gezeigt hat, daß bei Vermischen zweier Lösungen, die beide distinkte Absorptionsstreifen besitzen, von denen jedoch der eine den anderen teilweise überdeckt, die Wirkung notwendigerweise derart sein müsse, daß im Spektrum der Mischung der eine in Richtung des stärkeren scheinbar verschoben würde und daß auf die gleiche Weise bei Überhandnahme der stärker absorbierenden Komponente schließlich ein schwacher Absorptionsstreifen neben einem viel stärkeren verschwinden könne. Ein Blick auf die Kurventafel I u. II zeigt nun, daß die Absorptionsverhältnisse von freiem Jod (Jod-Chloroformlösung) und gebundenem (Jod-Alkohollösung) vollkommen diesen Bedingungen entsprechen und da bei der angenommenen Verschiebung des Gleichgewichts die Wirkungen der damit verbundenen Abnahme des einen Bestandteils und entsprechenden Zunahme des anderen sich spektralanalytisch

[1]) The genesis of spectra. Rep. Brit. Ass. 1882, 120; vergl. Kayser, Spektroskopie III, Kap. 2, S. 92.

verstärken, so bedarf es offenbar gar keiner großen Änderungen der Mengenverhältnisse, um die beobachteten Wirkungen zu erklären. Temperaturerhöhung also, der nach unseren Voraussetzungen eine Abnahme der relativen Menge der Additionsverbindung entspricht, muß also eine Verschiebung des dem freien Jod zukommenden Absorptionsgebietes nach längeren Wellen, Temperaturerniedrigung dementsprechend eine Annährung desselben an die der Additionsverbindung entsprechende ultraviolette Absorption zur Folge haben. Vergl. hierzu die Verhältnisse bei Äther usw. (Tafel IIIa).

Um auf Grund dieser Beobachtungen quantitative Messungen über den Grad der „Solvatation" anzustellen, wäre es, wie schon betont wurde, erforderlich, die Absorptionskurven der reinen Additionsverbindungen zu kennen. Im Falle der Pyridinjodlösung haben wir es nun zwar offenbar nur mit gebundenem Jod zu tun, aber wie der Abkühlungsversuch mit dieser Lösung lehrt, hat auch hier die Veränderlichkeit des Systems kein Ende, sodaß wir gezwungen sind, kompliziertere Gleichgewichte von der allgemeinen Form

$$J_2 + Py \rightleftarrows J_2Py + Py \rightleftarrows J_2Py_2 \text{ usw.}^1)$$

anzunehmen. Ob diese schon bei Zimmertemperatur bestehen, läßt sich mit Bestimmtheit nicht sagen.

Andererseits lassen sich bestimmte Annahmen über die Absorptionskurven der anderen Additionsverbindungen nicht hieraus ableiten. Daß sie für das sichtbare Gebiet nicht prinzipiell verschieden sein werden, macht die Ähnlichkeit der Kurven von Alkohol-Jod und Pyridin-Jod allerdings wahrscheinlich, jedoch besitzt eine große Anzahl der Lösungsmittel zu charakteristische Absorptionsspektra im Ultraviolett, um sie a priori als „farblose Bestandteile" des Komplexes (im Sinne von A. Hantzsch) ansprechen zu können und anzunehmen, daß sie nicht farbbestimmend auf den Komplex einwirken. Beschränkt man sich jedoch auf das sichtbare Gebiet, in dem der spezifische Einfluß der variablen Komponente gering zu sein versprach, so schien es immerhin von allgemeinem Interesse, zu zeigen, wie groß die optische Wirkung war, wenn zu einer Lösung von „freiem" Jod allmählich ein Jod addierendes Lösungsmittel zugefügt wurde. Die Versuche bilden gleichzeitig ein Analogon zu den vorher beschriebenen kryoskopischen, denn

[1]) Daß die Zahl der addierten Jodmoleküle nicht beim Abkühlen der Pyridinlösung wächst, geht aus kryoskopischen Bestimmungen des Molekulargewichts des Jods in Pyridin hervor, die auch den Wert J_2 liefern. Diese Versuche wurden von Herrn Niescher auf meine Bitte hin ausgeführt, der sich mit kryoskopischen Bestimmungen bei tiefen Temperaturen beschäftigt.

je schneller bei allmählichem Zusatz der addierenden Substanz der Farbumschlag bei konstanter Jodkonzentration eintrat, um so beträchtlicher mußte jedenfalls die Affinität veranschlagt werden. Unter diesen Verhältnissen war zu erwarten, daß optische und kryoskopische Ergebnisse parallel gingen, insbesondere daß die stark addierende Kraft des Pyridins hier deutlich zur Beobachtung kam.

Die diesbezüglichen Versuche wurden in der folgenden Weise vorgenommen:

Als „indifferentes“ Lösungsmittel wurde Chloroform gewählt, als Zusatzstoffe Äther, Alkohol und Pyridin. Die chloroformische Jodlösung enthielt 0,005 Millimol. J_2 pro ccm Lösungsmittel. Die wirksame Schicht betrug auch hier 10 mm. Die Belichtungszeit war natürlich in allen Fällen die gleiche. Der Zusatz des Zusatzstoffes geschah nun in der Weise, daß dabei sich die Konzentration des Jods nicht änderte. Es enthielt also die Zusatzlösung die gleiche Menge Jod pro ccm wie die Ausgangslösung. Bei den Versuchen mit Äther und Alkohol konnte hierzu direkt eine Lösung von Jod in den betreffenden Stoff gewählt werden, im Falle des Pyridins erwies es sich als erforderlich, eine Lösung von Jod in Chloroform zuzusetzen, welche die bestimmten, sehr geringen Mengen Pyridin enthielt. Denn es ergab sich, daß, wie zu erwarten war, bei Pyridinzusatz der Farbumschlag schon bei außerordentlich geringen Konzentrationen erfolgte. Schon ein Gehalt von 0,00428 Millimol. Pyridin pro ccm erniedrigt die Durchlässigkeit der Lösung im sichtbaren Gebiet so weit, daß die photographische Platte — es kamen auch hier Spektralplatten zur Anwendung — keinen Eindruck mehr empfing. Diese Zahl entspricht wieder angenähert der vorhandenen Molekülzahl Jod. Es vereinigen sich also Jod und Pyridin in Chloroform auch bei so hohem Verdünnungsgrad offenbar quantitativ zu der Additionsverbindung: PyJ_2. Dazu steht die Menge von Alkohol, welche zur Erreichung desselben Zustandes erforderlich ist, in keinem Verhältnis. Hier waren ca. 6 Millimol. erforderlich, um die Durchlässigkeit für blaues Licht aufzuheben. Beim Äther tritt natürlich das Verschwinden des Durchlässigkeitsgebietes überhaupt nicht ein.

Geht man mit den Mengenverhältnissen des zugesetzten Pyridins noch weiter herunter, so kann man auch hier das allmähliche Verschwinden des Durchlässigkeitsgebietes beobachten. Die hier angewandten Konzentrationen betrugen 0,00014—0,0015 Millimol. Pyridin pro ccm. Beim Alkohol gelangte der Konzentrationsbereich von 0,337—7,515 Millimol., bei Äther von 0,195—4,351 Millimol. zur Untersuchung. Die beigefügte Tabelle 7 gibt die Zugehörigkeit von

Spektrum und Konzentration der Lösungen. In Tafel VI und VII ist die Veränderung des Spektrums der Chloroform-Jodlösung bei Zusatz von Alkohol und Pyridin graphisch dargestellt.

Tabelle 7.

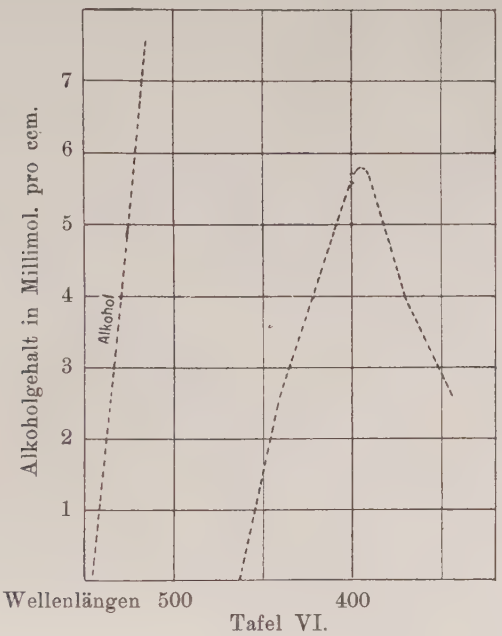
Übersichtstabelle für Platten 63—65.

Aufnahme	Gehalt in Millimol. pro 1 ccm Chloroform an			
	Jod	Äthyläther	Äthylalkohol	Pyridin
1	0,0039	—	—	—
2	0,0039	0,195	0,337	0,00014
3	0,0039	0,904	1,562	0,000257
4	0,0039	1,658	2,863	0,000357
5	0,0039	2,295	3,963	0,000441
6	0,0039	2,842	4,906	0,000620
7	0,0039	3,315	6,015	0,000686
8	0,0039	4,351	7,515	0,000772
9	0,0039	—	—	0,001544

Die Wirkung des Alkoholzusatzes ist zunächst genau dieselbe als wenn eine Jod-Chloroformlösung abgekühlt wird. Die erwartete Verschiebung des Absorptionsgebietes (vergl. die Ausführung auf Seite 49) ist hier deutlich erkennbar. Beim Pyridin ist die Erscheinung etwas anders. Die Absorptionsgrenze im Blau wird offenbar nicht oder nur wenig verschoben. Die Hauptänderungen erfolgen vom Ultraviolett her und durch die Zunahme der Durchlässigkeit im Gelb-Grün. Vergleicht man hiermit die Lage der Absorptionskurven für Alkohol-Jod und Pyridin-Jod zu derjenigen für Chloroform-Jod, so sieht man ohne weiteres, wie dieses verschiedene Verhalten zustande kommt: Bildung von Jod-Alkoholverbindung muß auf den Absorptionsstreifen bezw. auf die Lage der Absorptionsgrenze im Blau einen relativ größeren Einfluß haben als die Bildung der Jod-Pyridinverbindung.

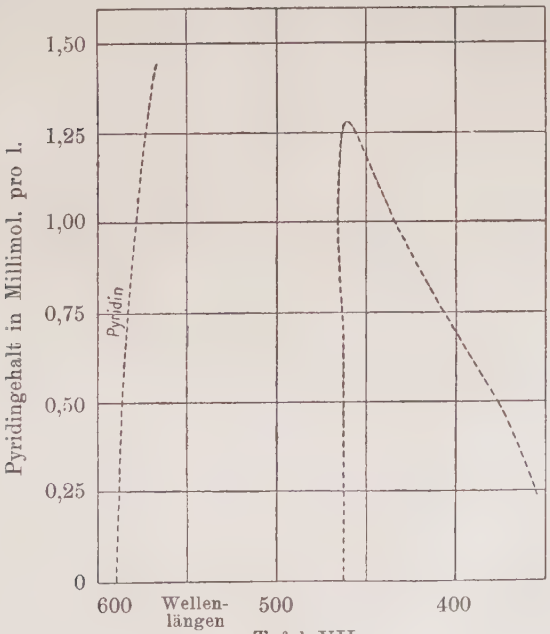
Aus diesen Beobachtungen ergibt sich dreierlei. Erstens zeigen sie, daß die optischen Verhältnisse mit den kryoskopischen parallel gehen, ferner beweisen sie, daß wirklich die bei Temperaturerniedrigung beobachteten Verschiebungen der Absorptionsgrenzen einer der Hauptsache nach freies Jod enthaltenden Lösung denen ähnlich sind, die wir beobachten, wenn wir dafür sorgen, daß durch Zusatz eines jodbindenden Stoffes ein Teil des freien Jods auf Kosten einer sich bildenden Jodadditionsverbindung verschwindet, ohne hierbei die Kon-

Änderung des Absorptionsspektrums einer Jod-Chloroformlösung bei Zusatz von Äthylalkohol.



Tafel VI.

Änderung des Absorptionsspektrums einer Jod-Chloroformlösung bei Zusatz von Pyridin.



Tafel VII.

zentration des Gesamtjods in der Lösung zu ändern. Endlich zeigen sie die Schwierigkeiten, welche sich entgegenstellen, wenn wir auf optischem Wege genauere quantitative Beziehungen zwischen Additionsverbindungen und freiem Jod feststellen wollten. Jede Additionsverbindung besitzt besondere Farbe und beeinflußt daher bei ihrer teilweisen Bildung das Absorptionsspektrum des freien, gelösten Jods individuell. Wie weit sich durch kolorimetrischen Vergleich einer nur Additionsverbindung enthaltenden Lösung, etwa einer Jod-Pyridinlösung, mit einer anderen der Additionsgrad in letzterer sich ermitteln ließe, mußte erst geprüft werden, indem man auf eine von dieser optischen unabhängige Methode den Additionsgrad ermittelt und die so gefundenen Werte mit den kolorimetrisch gefundenen vergleicht.

VI. Prüfung des Beerschen Gesetzes an verdünnten Lösungen.

Eine bisher noch nicht berührte Frage ist die nach dem Einfluß der Verdünnung auf die in einer Jodlösung bestehenden Gleichgewichte. Sie ist besonders auch von Bedeutung für die Beurteilung der eingangs dargestellten nach der Methode von Baly und Desch gewonnenen Absorptionskurven, denn es erhellt, daß sie für den Fall, daß auch bei den in Betracht kommenden Konzentrationsänderungen Gleichgewichtsverschiebung durch Änderung der Konzentration einträte, nicht ihre eigentliche Bedeutung als optisches Charakteristikum eines unveränderlichen Stoffes oder Zustandes behalten könnten. Die Angelegenheit ist schon in gewissem Sinne von Thiele[1]) und von A. Hantzsch und Vagt[2]) der experimentellen Behandlung unterzogen worden. Die letztgenannten beiden Autoren fanden nämlich, daß das Verteilungsverhältnis von Jod zwischen einem violett und einem braun färbenden Lösungsmittel sich mit der Konzentration in dem Sinne ändert, daß mit sinkender Konzentration mehr Jod in die braune Lösung übergehe. Dies aber kann bei Ausschluß von Polymerisation nur auf eine Änderung der Gleichgewichtsverhältnisse von der Art zurückzuführen sein, daß mit sinkender Konzentration der Additionsgrad zunahm. Ed. Thiele[3]) prüfte die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes an Lösungen von Jod in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Paraldehyd und Eisessig mit dem Ergebnis, daß das Vierordtsche Absorptionsverhältnis in keinem Fall konstant blieb. Erkennt man die in den Tabellen wiedergegebenen Resultate als richtig dargestellt an — die graphische Darstellung entspricht diesen nicht, ist aber offenbar durch einen Druckfehler entstellt — so ergibt sich in allen Fällen ein mehr oder weniger erhebliches Fallen des Absorptionsverhältnisses mit Abnahme der Konzentration, eine Gesetzmäßigkeit, die nur bei Benzol und Paraldehyd in den allergeringsten Konzentrationen

[1]) loc. cit.
[2]) loc. cit.
[3]) loc. cit.

eine Ausnahme erfährt. Hier steigt nämlich plötzlich in den genannten Fällen das Absorptionsverhältnis sehr stark, wenn die Konzentration sehr kleine Werte annimmt. Die Messungen sind mit Hilfe des Krüssschen Spektralphotometers an der Natriumlinie $\lambda = 588{,}9$ ausgeführt. Auch diese Versuche müssen entgegen der Auffassung von Krüss und Thiele in der gleichen Weise gedeutet werden. Die Theorie nun läßt jedoch, wie schon eingangs erwähnt worden ist, solche Änderungen bei so erheblicher Verdünnung nicht erwarten. Denn die hierfür geltende Annahme von der Konstanz der aktiven Masse des Lösungsmittels fordert die Gleichgewichtsbeziehung:

$$\frac{C_{J_2}}{C_{J_2X_n}} = K$$

worin C_{J_2} die Konzentration des Jods, $C_{J_2X_n}$ die Konzentration der Additionsverbindung bedeutet. Erst bei hohen Konzentrationen, wenn die aktive Masse des Lösungsmittels durch Änderung der Konzentration des gelösten Stoffes merkliche Veränderung erfährt, kann von einer Verschiebung des Additionsgleichgewichts in Lösung die Rede sein, und zwar wird, worauf besonders W. Biltz[1]) gelegentlich der Betrachtung von Hydratationserscheinungen hingewiesen hat, die Verschiebung derart sein müssen, daß die relative Menge der Additionsverbindung mit sinkender Konzentration zunimmt.

Es schien deshalb nicht ohne Wert, diese Tatsachen noch einmal durch Prüfung des Beerschen Gesetzes in etwas weiterem Umfang als dies von Ed. Thiele geschehen ist, zu bestätigen.

Die Absorptionsmessungen wurden für das Licht dreier Wellenlängen im Gelb, Grün und Blau mit Hilfe des Königschen Polarisationsphotometers in der Martens-Grünbaumschen Neukonstruktion an Lösungen von Jod in den folgenden Lösungsmitteln ausgeführt: Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äther, Alkohol und Pyridin. Als Absorptionsküvetten standen nur solche von 10 und 20 mm wirksamer Schichtdicke mit Schulzeschem Glaskörper zur Verfügung, als Lichtquelle kam eine dem Apparat beigegebene Auerlampe zur Verwendung, die im Abstand von 30 mm von der Beleuchtungsvorrichtung aufgestellt war, was zur Charakteristik der benutzten Beleuchtungsstärke nicht unerwähnt bleiben mag. Die Aichung der Skala für die Einstellung eines bestimmten Strahlengebietes war mit Hilfe der Linien des Helium, des Wasserstoffs und einiger geeigneter Metallinien erfolgt. Die Ermittlung der

[1]) W. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chem. **40**, 185 (1902) und **43**, 41 (1903); ferner: Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 30, 36 (1904).

Extinktionskoeffizienten geschah in der von E. Köttgen[1]) ausgearbeiteten Weise. Aus dem Ablesungswinkel für freien Spalt α und demjenigen beim Vorschalten der Absorptionsküvette mit Schulzeschem Glaskörper α' und der untersuchten wirksamen Schichtdicke d berechnet sich dann der Extinktionskoeffizient ε nach der Formel:

$$\varepsilon = \frac{2\,(\log\,\mathrm{tg}\,\alpha' - \log\,\mathrm{tg}\,\alpha)}{d}$$

In den nachstehenden Tabellen sind nun die Versuche in der Weise angegeben, daß in der 1. Spalte die Konzentration der untersuchten Jodlösung, in der zweiten die angewandte Schichtdicke und in den folgenden für die drei untersuchten Lichtarten jedesmal die Extinktionskoeffizienten und das Vierordtsche Absorptionsverhältnis

Tabelle 8.

a) Pyridin.

g Jod pro ccm	Schichtdicke in cm	$\lambda = 589$		$\lambda = 506$		$\lambda = 459$	
		ε	A	ε	A	ε	A
0,00100	2,0	0,0753	0,0133	0,408	0,00245	—	—
0,00050	2,0*	0,0438	0,0114	0,224	0,00223	1.086	0.000461
0,00035	2,0*	0,0313	0,0112	0,164	0,00214	0,889	0,000394
0,00020	2,0*	0,0289	0,00692	0,109	0.00184	0,618	0.000324
0,00010	2,0	0,0309	0,00323	0.0628	0,00159	0.310	0,000323
0,00005	2,0	—	—	0,0340	0,00148	0,179	0,000279

*) Für blau 1,0.

b) Benzol.

g Jod pro ccm	Schichtdicke in mm	$\lambda = 589$		$\lambda = 506$		$\lambda = 459$	
		ε	A	ε	A	ε	A
0,00050	1,0	0,244	0,00205	1,941	0,000258	1.077	0.000465
0,00035	1,0	0,168	0,00209	1,334	0,000263	0.734	0.000477
0,00020	1,0	0,090	0,00223	0,748	0.000267	0.424	0.000472
0,00010	1,0	0,0313	0,00320	0,364	0,000275	0,212	0.000472
0,00005	1,0	0,0202	0.00247	0,188	0,000265	0,110	0.000457

[1]) Wiedem. Ann. d. Physik. **53,** 793 (1894).

c) Alkohol.

g Jod pro ccm	Schichtdicke in cm	$\lambda = 589$		$\lambda = 506$		$\lambda = 459$	
		ε	A	ε	A	ε	A
0,00200	2,0	0,303	0,00659	—	—	—	—
0,00100	2,0	0,151	0,00664	—	—	—	—
0,00050	1,0	0,0650	0,00770	0,512	0,000978	1,748	0,000286
0,00035	2,0*)	0,0451	0,00775	0,364	0,000963	1,232	0,000284
0,00020	2,0*)	0,0187	0,0107	0,196	0,00102	0,654	0,000306
0,00010	2,0*)	0,0087	0,0133	0,0885	0,00113	0,319	0,000313
0,00005	2,0	—	—	0,0406	0,00123	0,138	0,000362

*) Für blau 1,0.

d) Äther.

g Jod pro ccm	Schichtdicke in cm	$\lambda = 589$		$\lambda = 506$		$\lambda = 459$	
		ε	A	ε	A	ε	A
0,00150	1,0	0,319	0,00470	—	—	—	—
0,00100	1,0	0,230	0,00435	—	—	—	—
0,00050	1,0	0,0981	0,00510	1,025	0,000488	—	—
0,00035	1,0	0,0668	0,00524	0,715	0,000490	1,300	0,000269
0,00020	1,0*)	0,0347	0,00577	0,375	0,000533	0,757	0,000264
0,00010	1,0*)	0,0123	0,00813	0,199	0,000503	0,351	0,000285
0,00005	2,0	—	—	0,0914	0,000547	0,159	0,000314

*) Für gelb 2,0.

e) Schwefelkohlenstoff.

g Jod pro ccm	Schichtdicke in cm	$\lambda = 589$		$\lambda = 506$		$\lambda = 459$	
		ε	A	ε	A	ε	A
0,00050	1,0	0,463	0,00108	2,155	0,000232	0,658	0,000758
0,00035	1,0*	0,351	0,000996	1,455	0,000241	0,448	0,000781
0,00020	2,0**	0,201	0,000993	0,796	0,000251	0,236	0,000846
0,00010	2,0	0,0410	0,00244	0,367	0,000272	0,115	0,000866
0,00005	2,0	0,0232	0,00216	0,131	0,000382	0,0327	0,00158

* Für gelb 2,0.

** Für grün 1,0.

angegeben sind. Man erkennt ohne weiteres, daß von einer Konstanz des Absorptionsverhältnisses entsprechend der Forderung des Beerschen Gesetzes trotz der geringen Konzentrationen, innerhalb deren sich die Versuche bewegen — die Konzentration ändert sich in allen Fällen von 1—0,05 mg Jod pro ccm Lösungsmittel — nicht die Rede ist. In allen untersuchten Fällen, abgesehen von einigen Unregelmäßigkeiten, die sich durch die geringe Änderung des Ablesungswinkels bei niedrigen Konzentrationen erklären lassen, zeigt sich ein deutlicher Gang des Absorptionsverhältnisses. Dem ist jedoch hinzuzufügen, daß die Werte, welche für gelbes Licht erhalten wurden, Anspruch auf Genauigkeit nicht erheben können. Bei den hier in Betracht kommenden geringen Extinktionen für die angewandten Schichtdicken — Gefäße mit längeren wirksamen Schichtdicken standen uns leider nicht zur Verfügung — sind die Ablesungsfehler sehr groß. Ein Vergleich unserer Werte mit dem von Ed. Thiele, der ähnliche Schichtdicken von ca. 10 mm verwendet hat, gibt denn auch keine Übereinstimmung. Am vertrauenswürdigsten sind noch die Versuche bei Schwefelkohlenstoff und Benzol, wo die Extinktionen bei diesen Konzentrationen erheblichere Werte annehmen. Hier ist denn auch bemerkenswerterweise, besonders in den höheren Konzentrationen, eine ziemliche Konstanz des Absorptionsverhältnisses festzustellen. Wir hoffen die Versuche bald mit größeren wirksamen Schichtdicken wiederholen zu können.

Sehen wir aus den genannten Gründen von einer näheren Betrachtung des Absorptionsverhältnisses im Gelb ab und beschränken uns auf die im Grün und Blau gewonnenen Werte, so tritt jedenfalls bei allen untersuchten Lösungen, abgesehen vom Pyridin, eine deutliche Zunahme des Absorptionsverhältnisses mit sinkender Konzentration zutage, die allerdings beim Schwefelkohlenstoff geringer ist, während man beim Benzol im Blau sogar von einer angenäherten Konstanz sprechen kann. Beim Pyridin dagegen ist umgekehrt eine Abnahme des Absorptionsverhältnisses mit sinkender Konzentration sowohl im Grün als im Blau zu konstatieren.

Wie sind nun diese Erscheinungen zu erklären? Betrachten wir einmal die Extinktionskoeffizienten bei Pyridin- und Alkohollösungen, also derjenigen Lösungen, in denen eine relativ große Menge Additionsverbindung nach dem vorangegangenen zu vermuten ist, andererseits diejenigen von Schwefelkohlenstoff, in dessen Lösung das freie Jod vorherrscht, so erkennt man, was ja auch schon aus der Betrachtung der früher mitgeteilten Absorptionskurven hervorgeht, daß die Extinktion für die Molekularverbindung im Grün kleiner, im Blau dagegen größer

anzunehmen ist als diejenige für das freie Jod. Nimmt also, wie das für die Mehrzahl der Lösungen beobachtet wird, das Absorptionsverhältnis im Grün zu, d. h. wächst die Extinktion mehr als der Konzentrationszunahme entspricht, so würde dies bedeuten, daß mit sinkender Jodkonzentration die relative Menge der Additionsverbindung wächst.[1]) In diesem Falle müßte aber dann im Blau entsprechend der relativen Zunahme der Additionsverbindung bezw. der Extinktion das Absorptionsverhältnis abnehmen. Dies ist nun aber, abgesehen von Benzol, bei dem wie erwähnt im Blau annähernde Konstanz festgestellt werden kann, nicht der Fall. In allen Fällen nimmt auch im Blau das Absorptionsverhältnis mit sinkender Konzentration zu. Bei Schwefelkohlenstoff ist sogar das Fallen im Blau bei weitem erheblicher als im Grün. Das Umgekehrte müßte für die Pyridinlösung gelten, wo eine Abnahme des Absorptionsverhältnisses im Grün beobachtet wird. Aber auch hier ist entgegen dem, was nach obiger Voraussetzung zu erwarten wäre, eine Abnahme im Blau festzustellen.

Berücksichtigen wir ferner, daß der Theorie zur Folge kaum eine wesentliche Änderuug im „Additionsgrad" bei diesen äußerst geringen Konzentrationen zu erwarten ist und daß, wenn sie eintreten würde, die entgegengesetzten spektralen Veränderungen, die einer Zunahme des Additionsgrades mit sinkender Konzentration entsprechen, stattfinden müßten, so muß von einer Erklärung der Erscheinung in diesem Sinne abgesehen werden, und wir sind gezwungen, es dabei bewenden zu lassen, daß jedenfalls, wie auch schon von Ed. Thiele festgestellt wurde, das Beersche Gesetz für sehr verdünnte Jodlösungen kaum Gültigkeit hat, ohne den Grund für diese Erscheinung einstweilen bestimmt angeben zu können. Ed. Thiele untersuchte im besonderen noch, ob unter diesen Bedingungen eine Verschiebung des Absorptionsmaximums einträte und schloß aus dem negativen Ergebnis der Untersuchung, daß der Grund der Änderung des Absorptionsverhältnisses jedenfalls nicht der gleiche sein könnte, welcher die Verschiedenheit der Färbung des Jods in verschiedenen Mitteln veranlaßt. Denn hierfür war ja eine Verschiebung des Absorptionsmaximums konstatiert. Er nimmt daher für die Erscheinung eine rein physikalische Erklärung an, nämlich die Änderung der Schwingungsamplitude der gelösten Teilchen mit der Konzentration, die wohl nach modernen Anschauungen kaum Berechtigung hat. Uns schien es wahrscheinlicher, daß chemische Änderungen anderer Art, die von dem

[1]) Dies würde auch den Folgerungen Hantzschs aus der Änderung der Verteilungskoeffizienten entsprechen.

Verdünnungsgrad auch bei so niedrigen Konzentrationen wesentlich beeinflußt würden, hier in Betracht kommen könnten und es lag nahe, an elektrolytische Dissoziation zu denken, die ja in so verdünnten Lösungen optisch nachweisbare Beträge annehmen konnte. Wir haben uns daher noch der Betrachtung der Leitfähigkeit in organischen Lösungsmitteln zugewandt, über deren Ergebnis Herr cand. Hermsdorf in seiner Dissertation ausführlich berichten wird. Die nach der Methode von Kohlrausch bei 20° ausgeführten Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit des Jods in organischen Medien ergibt auch tatsächlich nicht unbeträchtliche Werte für einen großen Teil der Lösungen, deren Größe mit der Verdünnung von 10 bis 800 l zunimmt. Da die violetten Lösungen eine meßbare Leitfähigkeit (größer als die von destilliertem Wasser) nicht aufweisen, so ist die wahrscheinlichste Erklärung die, daß der sich bei Addition von Lösungsmittel an das Jod bildende Komplex Ionen liefert und zwar in einem mit der Verdünnung wachsendem Maße. Nimmt man nun an, daß die entstehenden Ionen besondere Farbe besitzen, so können sehr wohl die beobachteten Änderungen des Absorptionsverhältnisses mit der Verdünnung hierdurch erklärt werden. Für die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme sprechen noch folgende Umstände. Gerade die Lösungen von Jod in Benzol, einem Lösungsmittel übrigens von sehr geringer Dielektrizitätskonstante, die geringen Additionsgrad und keine wesentliche Leitfähigkeit aufweisen, zeigen auch nach obigen Angaben relativ große Konstanz im Absorptionsverhältnis.

Ferner wurde beobachtet, daß die Leitfähigkeit einer Lösung bei längerem Stehen im Leitfähigkeitsgefäß erheblich zunahm. Diese Erscheinung konnte auf eine katalytische Wirkung der platinierten Elektroden zurückgeführt werden. Benutzte man nämlich nicht platinierte Elektroden oder noch besser ließ man die Lösung außer Berührung mit den Elektroden, so traten nur geringe Änderungen der Leitfähigkeit ein, wogegen sich andererseits durch längeres Schütteln einer Lösung mit Platinmohr eine außerordentlich beträchtliche und schnelle Zunahme der Leitfähigkeit bis zur Erreichung eines bestimmten Endwertes feststellen ließ. Solche Versuche wurden besonders bei Alkohol- und Pyridinlösungen ausgeführt. Gingen Leitfähigkeit und optische Änderung durch Verdünnung parallel, so mußte Schütteln mit Platinmohr auch eine entsprechende Änderung des Absorptionsverhältnisses bedingen. Schüttelt man eine alkoholische Jodlösung mit Platinmohr, so ändert sich ihr Absorptionsverhältnis so, als würde sie verdünnt, d. h. die Änderung von Absorptionsverhältnis und Leitfähigkeit, die durch Verdünnen erzielt

wird, kann in der gleichen Richtung durch Schütteln einer Lösung mit Platinmohr erreicht werden. Auf welcher Art Vorgang die geschilderten Änderungen zurückzuführen sind, soll noch näher untersucht werden. Durch die Leitfähigkeitsmessungen ist aber jedenfalls erwiesen, daß in den braunen Jodlösungen Ionen vorhanden sind und daß durch Verdünnen auch in Gebieten sehr geringer Konzentration Veränderungen in den Jodlösungen hervorgerufen werden können.

VII. Ebullioskopische Versuche an konzentrierten Jodlösungen.

Zur Untersuchung konzentrierter Lösungen eignet sich die optische Methode der Prüfung des Beerschen Gesetzes bei Jodlösungen wegen der starken Zunahme der Absorption bei höheren Konzentrationen wenig; wenn man nicht zur Untersuchung außerordentlich geringer Schichtdicken übergehen will. (Bekanntlich eignen sich schon Jodlösungen mäßiger Konzentration vorzüglich zum Abfiltrieren ultraroter Strahlen). Man war deshalb hier auf andere Methoden der Untersuchung angewiesen. Eine von mir gemeinsam mit C. Naumann vorgenommene Bestimmung der Partialdrucke des Jods über seinen siedenden Lösungen verschiedener Konzentration bis zum Sättigungspunkt versprach hierfür einiges Material zu liefern. Die Untersuchung war auf Anregung Geheimrat Beckmanns zur Prüfung der von ihm in Gemeinschaft mit O. Liesche[1]) ausgearbeiteten Methode zur Messung der für die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung flüchtiger Stoffe wichtigen Flüchtigkeitskoeffizienten in Angriff genommen worden.

Dolezalek[2]) hat nämlich in einer kürzlich erschienenen Arbeit gezeigt, daß auf Grund genauer Dampfdruckmessungen binärer Flüssigkeitsgemische von v. Zawidzki[3]) sich beweisen lasse, daß die Partialdrucke der Komponenten über solchen Gemischen beliebiger Konzentration proportional seien der aktiven Masse dieser Komponenten und daß diese wiederum gleich dem Molenbruch, d. h. dem Verhältnis der Molekülzahl der einen Komponente dividiert durch die Gesamtzahl der Moleküle zu setzen seien, vorausgesetzt daß weder Verbindung der beiden Komponenten noch Assoziation einer derselben statthätte. Es ist also wenn p und π die Partialdrucke der Komponenten, ν die Zahl der pro 1 Molekül der einen Komponente vorhandene Molekülzahl der anderen Komponente bedeutet, p_0 und π_0 die Konstanten sind,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **58**, 458 ff. (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **64**, 727 (1908).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, 129 (1900).

die den Sättigungsdrucken der verflüssigten Monomolekülen der reinen Komponenten gleichzusetzen sind[1]),

$$p = p_0 \cdot \frac{1}{1+\nu}; \quad \pi = \pi_0 \cdot \frac{\nu}{1+\nu}.$$

Es wären also die Ausdrücke $p \cdot (1+\nu)$ und $\pi \cdot \frac{1+\nu}{\nu}$ konstant und zwar gleich den Dampfdrucken der reinen flüssigen Komponenten bei der Untersuchungstemperatur, vorausgesetzt daß bei der Verflüssigung keine Polymerisierung einträte. Nähme man die Bestimmung bei steigender Temperatur vor, etwa bei den Siedepunkten der Lösungen, so müßte ein Anwachsen der obigen Werte entsprechend der Zunahme der Dampfdrucke der reinen flüssigen Komponenten ganz unabhängig von dem Sättigungsgrade der Lösungen erfolgen. Diese Überlegungen lassen sich nun auch auf den Fall übertragen, daß eine der Komponenten einen festen flüchtigen Stoff, wie dies bei den Jodlösungen der Fall ist, darstellt.

Es ist nun die Zusammensetzung der mit den siedenden Lösungen von Jod in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol im Gleichgewicht befindlichen Dämpfen bei einer größeren Anzahl Konzentrationen bis zur Sättigung der Lösung nach der von Beckmann und Liesche beschriebenen Methode bestimmt worden. Im Falle der gesättigten Lösungen, die den flüchtigen Stoff als Bodenkörper enthalten, muß der Partialdruck desselben über der siedenden Lösung gleich den gesättigten Dampfdruck des festen Körpers, in diesem Falle also des Jods, bei der Temperatur der siedenden Lösung sein; und man kann also, wenn letzterer genau bestimmt wird, durch Vergleich der beiden unabhängig gefundenen Werte die Richtigkeit der genannten Methode prüfen. Die Bestimmung der gesättigten Dampfdrucke des festen Jodes bei den Siedetemperaturen der gesättigten Lösung von Jod in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol[2]) ist nun mit größtmöglicher Genauigkeit nach einer dynamischen Methode ausgeführt worden: Ein genau gemessenes Volumen Luft wurde bei konstanter Temperatur in sehr langsamem Strom über fein verteiltes Jod geleitet, und das durch letzteren fortgeführte Jod titrimetrisch bestimmt.[3]) Die so ermittelten

[1]) loc. cit. p. 729.

[2]) Die Untersuchung von Lösungen in Pyridin, Äthylalkohol, Aceton usw. verbot sich wegen der bei den immerhin langen Siedeversuchen eintretenden chemischen Veränderungen in der Lösung.

[3]) Eine ausführliche Beschreibung der angewandten Versuchsmethode, die sich von der von Ramsay u. Young (Journ. Chem. Soc. London, **49**, 458 [1886]), angewandten wesentlich unterscheidet, findet sich in der demnächst erscheinenden Dissertation von C. Naumann.

Drucke finden sich in vorzüglicher Übereinstimmung mit den vor kurzem von Baxter, Hickey und Holmes[1]) veröffentlichten Ergebnissen über den gleichen Gegenstand. Ein Vergleich mit den nach der Beckmann-Lieschen Methode ermittelten Partialdruckwerten über den Lösungen, in denen sicherlich reines Jod als Bodenkörper angenommen werden konnte, ergab, daß nur kleine Differenzen gefunden wurden. Zweifellos sind nun die Bedingungen für die Ermittlung der Partialdrucke nach der genannten Methode über den gesättigten Lösungen die ungünstigsten für derartige Bestimmungen, sodaß man annehmen kann, daß die Methode genügend zuverlässige Werte liefert.

Berechnet man nun mit Hilfe dieser Partialdruckwerte und des Barometerstandes während des betreffenden Versuchs die Partialdrucke des Lösungsmittels, so sind, wenn man die Konzentrationen des Jods, wie geschehen ist, in der flüssigen Phase ebenfalls bestimmt, alle Daten gegeben, um die Berechnung der p_0-Werte nach der vorhin angegebenen Gleichung ausführen zu können. Vergleicht man dann diese Werte mit den gesättigten Dampfdrucken der reinen Lösungsmittel bei den betreffenden Temperaturen, so kann festgestellt werden, inwieweit die untersuchten Lösungen den Anforderungen „idealer" binärer Stoffgemische entsprechen.[2]) Die erforderlichen Werte für die gesättigten Dampfdrucke bei den gewünschten Temperaturen mußten allerdings nach den Daten von Regnault.[3]) soweit die Siedetemperaturen genau bestimmt waren, graphisch interpoliert werden. In der nachstehenden Tabelle sind nun die Versuchsergebnisse in der Weise zusammengestellt, daß in Spalte 1 und 2 die ermittelten Konzentrationen in der Lösung und im Dampf in g Jod pro 100 g Lösungsmittel, in Spalte 3 der mittlere Barometerdruck während der Versuchsdauer, in Spalte 4 der Partialdruck des Jods, in Spalte 5 der des Lösungsmittels, in Spalte 6 die Größe $1+\nu$, in Spalte 7 die gefundenen p_0-Werte und in der letzten Spalte die gesättigten Drucke des reinen Lösungsmittels für die betreffende Temperatur verzeichnet sind.

Die Berechnung von π und p erfolgt nach der Gleichung $p = \frac{B \cdot n}{n+N}$ und $\pi = B - p$, da sich bei den siedenden Lösungen die Summe der Partialdrucke der Lösungskomponenten gleich dem Barometerdruck

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **29**, 127 (1907).

[2]) Es hätte auch die Berechnung von π_0, d. h. diejenige des auf das Jod bezüglichen Wertes erfolgen können, jedoch wäre hier wegen Mangels an Daten über den gesättigten Druck des flüssigen Jods bei diesen Temperaturen der beabsichtigte Vergleich nicht möglich gewesen.

[3]) Mém. de l'Acad. **26**, 339 (1862); vgl. auch Landolt-Börnstein, 3. Aufl., 1905.

Tabelle 9.

g Jod auf 100 g Lösungsmittel		Barometerstand	π	p	$1+\nu$	p_0 gef.	p_0 nach Regnault	Temperaturbereich
Lösung	Dampf							
				Äther.				
—	—	—	—	—	1,0000	—	760,0	35,5
3,725	0,0184	757,3	0,0406	757,26	1,0109	765,5	—	—
19,288	0,0881	757,8	0,194	757,61	1,0562	800,2	—	—
38,764	0,178	748,8	0,388	748,41	1,1129	832,9	—	—
40,84	0,183	751,2	0,400	750,8	1,1190	840,1	814,0	37,15
				Schwefelkohlenstoff.				
—	—	—	—	—	1,0000	—	760,0	46,2
2,946	0,0533	755,2	0,120	755,08	1,0088	761,7	—	—
46,59	0,674	762,8	1,536	761,26	1,1394	867,4	850,0	49,9
				Chloroform.				
—	—	—	—	—	1,0000	—	760,0	61,2
3,244	0,460	755,2	1,63	753,57	1,0152	765,0	—	—
6,962	0,888	753,6	3,13	750,47	1,0327	775,0	—	—
9,353	1,137	734,5	3,90	730,6	1,0439	762,7[1]	—	—
11,00	1,284	750,0	4,50	745,5	1,0517	783,3	784,0	62,3
				Tetrachlorkohlenstoff.				
—	—	—	—	—	1,0000	—	760,0	76,6
2,436	0,743	755,6	3,38	752,22	1,0148	763,3	—	—
7,737	2,041	743,2	9,07	734,13	1,0468	768,5	—	—
8,918	2,295	745,6	10,22	735,38	1,0540	775,1	—	—
11,62	2,660	762,0	12,08	749,92	1,0704	802,7	793,0	78,15
				Benzol.				
—	—	—	—	-	1,0000	—	760,0	80,3
5,302	0,819	755,0	1,89	753,11	1,0163	765,3	—	—
30,538	3,452	752,3	7,89	744,41	1,0938	814,2	—	—
71,327	5,848	746,8	13,17	733,63	1,2191	894,4	—	—
128,80	7,729	746,4	17,31	729,09	1,3955	1017,4	919,0	86,7

[1]) Wert infolge schwankenden Barometerstandes unzuverlässig.

setzen läßt. In der ersten Gleichung bedeutet B den Barometerdruck, n und N die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes im Dampf, die sich einfach aus der Konzentration des Jods pro 100 g Lösungsmittel im Dampf der siedenden Lösung (Spalte 2) ermitteln lassen und für welche die Proportion $\frac{p}{\pi} = \frac{N}{n}$ den Gasgleichungen zufolge gilt; p_0 ergibt sich dann nach S. 64 als das Produkt aus p und $(1 + \nu)$, welches die S. 64 angegebene Bedeutung hat.

Bei Vergleich der Werte in Spalte 7 und 8 erkennt man leicht, daß für die violetten Lösungen in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff die Zunahme der p_0 Werte nur wenig, diejenige der wahren gesättigten Dampfdrucke übersteigt; daß aber im Falle des Benzols und Äthers dieser Unterschied ein beträchtlicher ist. Ein solches Verhalten entspricht nun nach Dolezalek solchen Stoffgemischen, bei denen eine Addition der Komponenten eintritt. Wie von ihm speziell an Chloroform-Acetongemischen dargelegt worden ist, muß in diesem Fall das Verhältnis von gemessenem Partialdruck zu Molbruch größer als der für die betreffende Temperatur ermittelte Dampfdruck der reinen Komponente sein. Auch diese Versuche bestätigen also die Auffassung, daß die braunen bezw. rotbraunen Lösungen größere Mengen von Additionsverbindung enthalten als die violetten. Man erkennt aber auch, daß bereits beim Schwefelkohlenstoff wenigstens bei höheren Konzentrationen die Bildung von Additionsverbindungen angezeigt wird, ein Schluß, den wir schon aus der immer noch merklichen Veränderung des Spektrums bei Temperaturerhöhung ziehen zu müssen glaubten.

Dolezalek hat weiterhin auch gezeigt, wie der Additionsgrad aus den Dampfdrucken zu berechnen ist. Nimmt man nämlich auch für diesen Fall an, daß die Molenbrüche der unverbundenen Komponenten den Partialdrucken über dem Gemische proportional sind, so gehen die obigen Gleichungen über in

$$p = p_0 \cdot \frac{Z_{J_2}}{Z_{J_2} + Z_L + J_{J_2L}}; \quad \pi = \pi_0 \cdot \frac{Z_L}{Z_{J_2} + Z_L + Z_{J_2L}}$$

worin Z_{J_2} die Molekülzahl freien Jods, Z_L des freien Lösungsmittels, Z_{J_2L} diejenige der Additionsverbindung darstellt. Unter Anwendung einer erweiterten Form des Massenwirkungsgesetzes, die schon von M. Planck angegeben wurde, läßt sich dann aus den Dampfdrucken p und p_0 bezw. π und π_0 und den Molekülzahlen der zusammengebrachten Komponenten sowohl die Menge der assoziierten Verbindung als auch die Konstante der Additionsreaktion berechnen, vorausgesetzt daß

die Molekularverbindung von jeder Komponente nur ein Molekül enthält.[1])

Bei dem vorliegenden Versuchsmaterial ist eine solche Berechnung nicht ausführbar, da die Versuche nicht isotherm ausgeführt sind, und auch die erwähnte Interpolation der gesättigten Dampfdrucke der Lösungsmittel der genügenden Genauigkeit entbehrt, doch ist zweifellos durch die Ausführungen von Dolezalek ein Weg gezeigt, zu einer genauen quantitativen Bestimmung des Additionsgrades bezw. der Konstanten der Additionsreaktion zu gelangen, und man wird die Methode auch auf die temperaturempfindlicheren Lösungsmittel ausdehnen können, wenn man den Weg der isothermen Dampfdruckbestimmung beschreitet.

[1]) loc. cit. 732 ff.; ferner S. 742.

VIII. Farbe der Jodlösungen und chemische Konstitution der Lösungsmittel.

Endlich sei noch mit einigen Worten auf den Zusammenhang zwischen der Beschaffenheit der Lösungsmittel und ihrer Neigung mit Jod Additionsverbindungen zu bilden, eingegangen. Vaubel hat darauf aufmerksam gemacht, daß es in erster Linie organische Flüssigkeiten mit einem Gehalt an Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel seien, die mit Jod braune Lösungen lieferten. Da diese Elemente typisch „polyvalent" (Walden) sind, so eignen sie sich dazu unter Übergang in eine höhere Wertigkeitsstufe Anlagerungsverbindungen zu bilden. Lachmann sagt allgemeiner, daß es überhaupt ungesättigte Verbindungen seien, die braune Lösungen mit Jod lieferten und daß man eben aus dieser Tatsache zu schließen berechtigt sei, daß diese braunen Lösungen Additionsverbindungen enthalten müßten. Ohne Ausnahmen ist diese Regel nicht: die Nitroparaffine liefern mit Jod violette Lösungen. Auf Grund der hier mitgeteilten Versuche ist nun zunächst zu bemerken, daß eine strikte Scheidung der Lösungsmittel in solche, die Jod addieren und solche, die nur freies Jod enthalten, kaum möglich ist. Die braunen Lösungen von Jod in Äther, Eisessig usw. sind trotz ihrer subjektiv braunen Farbe bezüglich der Quantität der in ihnen enthaltenen Additionsverbindung sicherlich nicht mit den Jodalkohol- oder gar mit den Jodpyridinlösungen auf gleiche Stufe zu stellen. Es zeigen sich also unter den sauerstoffhaltigen organischen Lösungsmitteln die ähnlichen Unterschiede, wie sie bei den stickstoffhaltigen (Nitroparaffine-Nitrobenzol-Pyridin) etwas charakteristischer zutage treten. Bei quantitativer Verfolgung der Frage wird es jedenfalls möglich sein, unter Wechsel der Lösungsmittel und entsprechend der Größe seiner Affinität zum Jodmolekül eine Reihe Jodlösungen herzustellen, in denen bei gleicher Konzentration des Gesamtjods ein immer größerer Teil der Lösungsmittel in Bindung vorhanden ist. Ob es Jodlösungen gibt, in denen das Jod als praktisch unverbunden angesehen werden kann, steht dahin. Die große Neigung des Jods, Anlagerungsverbindungen an organische Substanzen zu bilden, erhellt aus einer großen Anzahl Untersuchungen,

die der Isolierung und näheren Charakterisierung derartiger Verbindungen gewidmet sind, unter denen nur diejenigen von Beckmann und Ebert und Beckmann und Schultz[1]) über die Jodanlagerung an Stickstoffäther und die erwähnte Arbeit von Hantzsch und Denstorff[2]) angeführt seien. Schon hier weisen die letztgenannten Autoren auf die konstitutiven Einflüsse hin, welche für die Färbung des Jods in seinen Lösungen in Betracht kommen und sich beispielsweise darin zeigen, daß Essigsäure braune, die gechlorten Essigsäuren und Chloral jedoch violette Jodlösungen liefern. Berücksichtigt man anorganische Lösungsmittel, so sieht man recht deutlich, daß der bloße ungesättigte Charakter desselben nicht immer die ausschlaggebende Rolle spielt. In flüssigem Schwefeldioxyd ist Jod zwar mit brauner Farbe gelöst. Es bedarf aber nur einer sehr mäßigen Temperatursteigerung um die Lösung violett zu machen. Bei dem stark ungesättigten Charakter des Schwefeldioxyds sollte man eine größere Bindungsfestigkeit der Additionsverbindung erwarten.

Ferner löst Phosphortrichlorid Jod violett, Phosphoroxychlorid braun. Im ersten Fall überwiegt offenbar trotz der unvollständigen Sättigung die negative Wirkung des Chlors, im zweiten die anziehende des Sauerstoffs. Während ferner die Alkyljodide nach Lachmann braune Lösungen liefern, ist eine Lösung von Jod in flüssigem Jodwasserstoff trotz der tiefen Temperatur, bei der die Lösung vorgenommen werden muß, wie wir uns überzeugten, violett. Bei dem Vorhandensein organischer Perhalogenwasserstoffverbindungen[3]) von brauner Farbe muß dies auffällig erscheinen.

Zusammenfassend läßt sich jedenfalls sagen, daß die Verhältnisse hier keinesfalls einfach liegen, sondern daß jedenfalls konstitutive Einflüsse[4]) mannigfaltiger Art die Affinitätsbeziehungen zwischen den Lösungsmitteln und Jod bedingen und regeln und daß es einstweilen nicht ohne weiteres möglich sein dürfte in jedem Falle anzugeben, ob eine Verbindung sich an das Jodmolekül in Lösung anlagern wird oder nicht. Auf die Komplikationen, welche durch Assoziationstendenz des Lösungsmittels

[1]) Dissertationen, Leipzig 1900 und 1902. Allerdings scheint in den hier untersuchten Fällen die Addition des Jods unter primärer Bildung einer Jodwasserstoffverbindung zu erfolgen.

[2]) loco citato.

[3]) Vgl. obige Zitate.

[4]) Bemerkenswert in dieser Beziehung sind die Untersuchungen von R. Kremann (Monatshefte f. Chemie **25**, 1271), der den Einfluß der Substitution auf die Beständigkeit der Additionsverbindungen zwischen aromatischen Nitroderivaten und Anilin und Naphthalin untersuchte.

eintreten können, ist gelegentlich der Beschreibung der kryoskopischen Versuche hingewiesen worden. Vielleicht sind die von A. Werner in seinem Buch über „Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie“ mitgeteilten Ansichten über den Begriff der Nebenvalenz und insbesondere die Erkenntnis, daß das Inkrafttreten solcher Nebenvalenzen keineswegs geknüpft ist an das, was man chemischen polaren Gegensatz nennt, daß vielmehr hierbei ähnliche Kräfte wirken, wie sie die Löslichkeit der Stoffe regeln, geeignet, auch einmal in dieser Beziehung völlige Klarheit zu bringen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Eine nähere spektrale Untersuchung einer großen Anzahl von Jodlösungen in verschiedenen Mitteln, insbesondere die nähere Verfolgung der von E. Wiedemann zuerst beobachteten Erscheinung der starken Veränderlichkeit der Färbungen gewisser Jodlösungen mit der Temperatur ergab, daß sich die Jodlösungen mehr oder weniger ausgeprägt verhalten wie Lösungsgemische zweier absorbierender Stoffe, von denen bei Temperaturänderung der eine auf Kosten des anderen verschwindet. Das Spektrum des einen ist demjenigen des freien Jods in Dampfform (J_2) außerordentlich ähnlich, während das andere von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden ist. Wahrscheinlich ist aber allen diesen Spektren ein Absorptionsmaximum im Ultraviolett gemeinsam, dessen eine Absorptionsgrenze sich weit in das sichtbare Gebiet erstreckt.

Dieser Befund steht im Einklang mit der zuerst von E. Beckmann auf Grund ebullioskopischer und kryoskopischer Versuche gewonnenen Vorstellung, daß die Lösungen von Jod Additionsverbindungen mit dem Lösungsmittel enthalten. Unter Erweiterung dieser von A. Hantzsch experimentell gestützten Auffassung läßt sich also sagen, daß in allen auch den sogenannten violetten Lösungen von Jod ein Gleichgewichtszustand von der allgemeinen Form:

$$Lm.J_2 \rightleftarrows Lm + J_2$$

anzunehmen ist.

Zu diesem Schlusse führten die folgenden Einzelbefunde:

Bei denjenigen Lösungen, denen ein Absorptionsgebiet im mittleren Teil des sichtbaren Spektrums eigen ist (sog. violette Lösungen) verschieben sich beim Abkühlen die Absorptionsgrenzen nach dem kurzwelligen Teil des Spektrums, beim Erhitzen im entgegengesetzten Sinne, so daß also beim Erhitzen sich die Lösungen der Farbe des freien Joddampfes nähern, beim Abkühlen sich immer weiter von diesem Zustand entfernen. Die dem betreffenden Lösungsmittel charakteristische Absorption im Ultraviolett wird durch das gelöste Jod vergrößert. Eine Erhitzung der Lösung hat aber wiederum einen Rückgang dieser Absorption zur Folge.

Diejenigen Lösungen, die im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums bei dem untersuchten Verdünnungsgrad keine merkliche Durchlässigkeit mehr besitzen (sog. braune Lösungen) weisen ebenfalls eine erhebliche Temperaturveränderlichkeit ihrer Spektra auf. Insbesondere zeigen sie eine für weitgehende Addition sprechende Neigung durch Einwirkung höherer Temperaturen dauernd verändert zu werden.

Ein Zusammenhang zwischen den Spektren dieser und den der violetten Lösungen konnte dadurch hergestellt werden, daß gezeigt wurde, daß einige von ihnen sich durch bloße Temperaturänderung umkehrbar ineinander verwandeln ließen.

Die aus der Art der Temperaturempfindlichkeit zu ziehende Folgerung, daß die Verbindung unter Wärmeentwicklung vor sich gehe, konnte durch Betrachtung der Lösungswärmen des Jods in verschieden färbenden Mitteln und durch die Betrachtung der Veränderung der Löslichkeit mit der Temperatur wahrscheinlich gemacht werden.

Insbesondere konnte durch kryoskopische Versuche gezeigt werden, daß die Reihenfolge der Lösungsmittel nach ihrem Additionsvermögen zufolge ihres optischen Verhaltens ebenso in der Größe der Depressionsanomalien, welche bei gleichzeitigem Auflösen der Komponenten in einem dritten Lösungsmittel auftraten, zum Ausdruck kam, vorausgesetzt, daß keine Komplikationen der Gleichgewichte infolge von Assoziationserscheinungen auftraten.

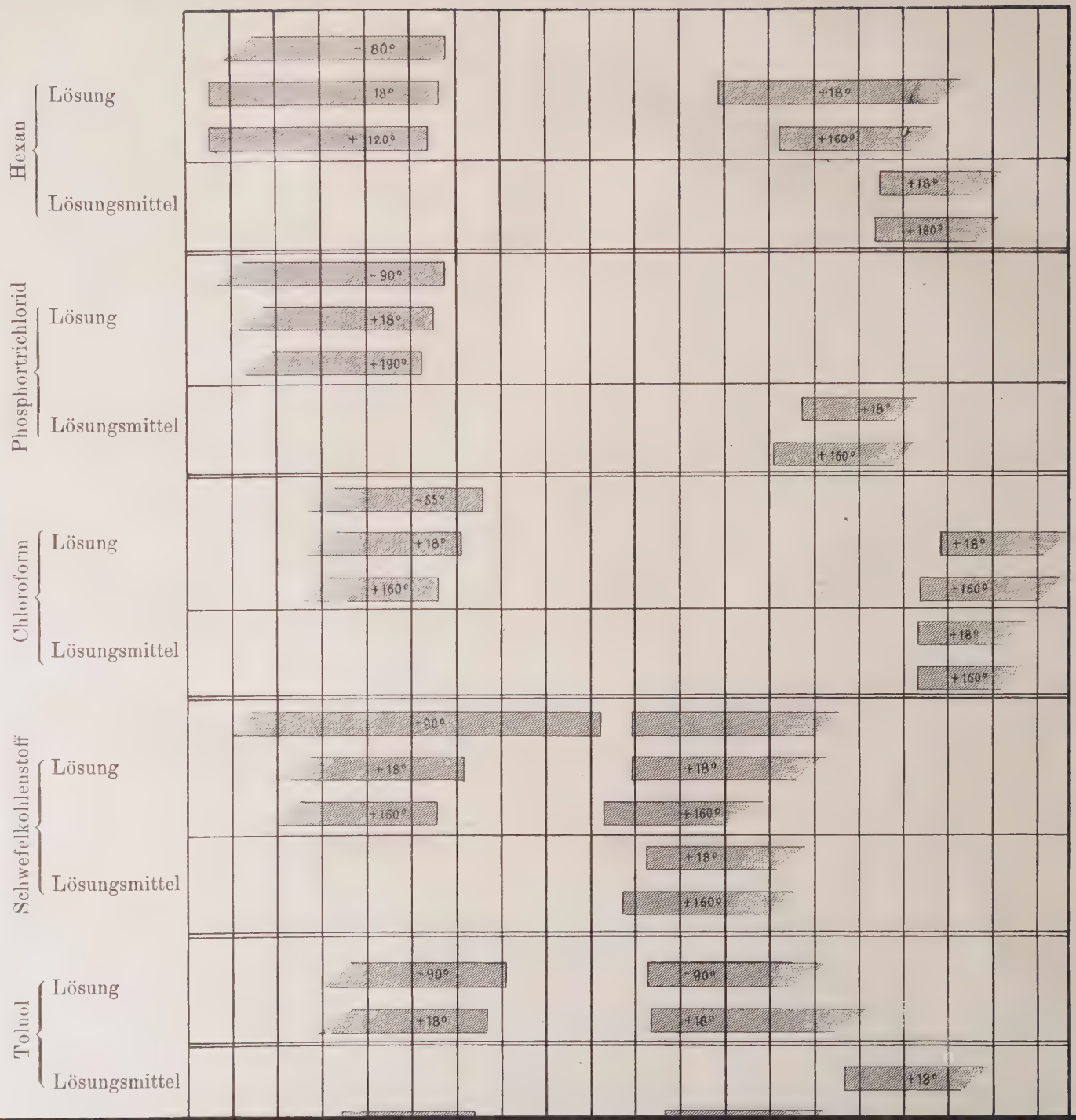
Die Verschiedenheit der Lage des von der Absorption des freien Jods herrührenden Absorptionsstreifens im sichtbaren Spektrum in verschiedenen Mitteln und der Mechanismus der spektralen Veränderung, insbesondere die bei Temperaturerniedrigung (Zunahme der Additionsverbindung) auftretende Verschiebung des Absorptionsstreifens nach dem kurzwelligen Teil des Spektrums konnte so erklärt werden, daß der Additionsverbindung allgemein ein im Ultraviolett sich findendes Maximum der Absorption zukommt, dessen Wirkungssphäre sich je nach der Natur des Lösungsmittels mehr oder weniger über den dem freien Jod zukommenden Absorptionsstreifen erstreckt. In diesem Fall aber muß bei Änderung der relativen Menge von freiem Jod und Additionsverbindung zugunsten der letzteren eine scheinbare Annäherung des Absorptionsmaximums für freies Jod an das Maximum des der Additionsverbindung zukommenden Streifens eintreten.

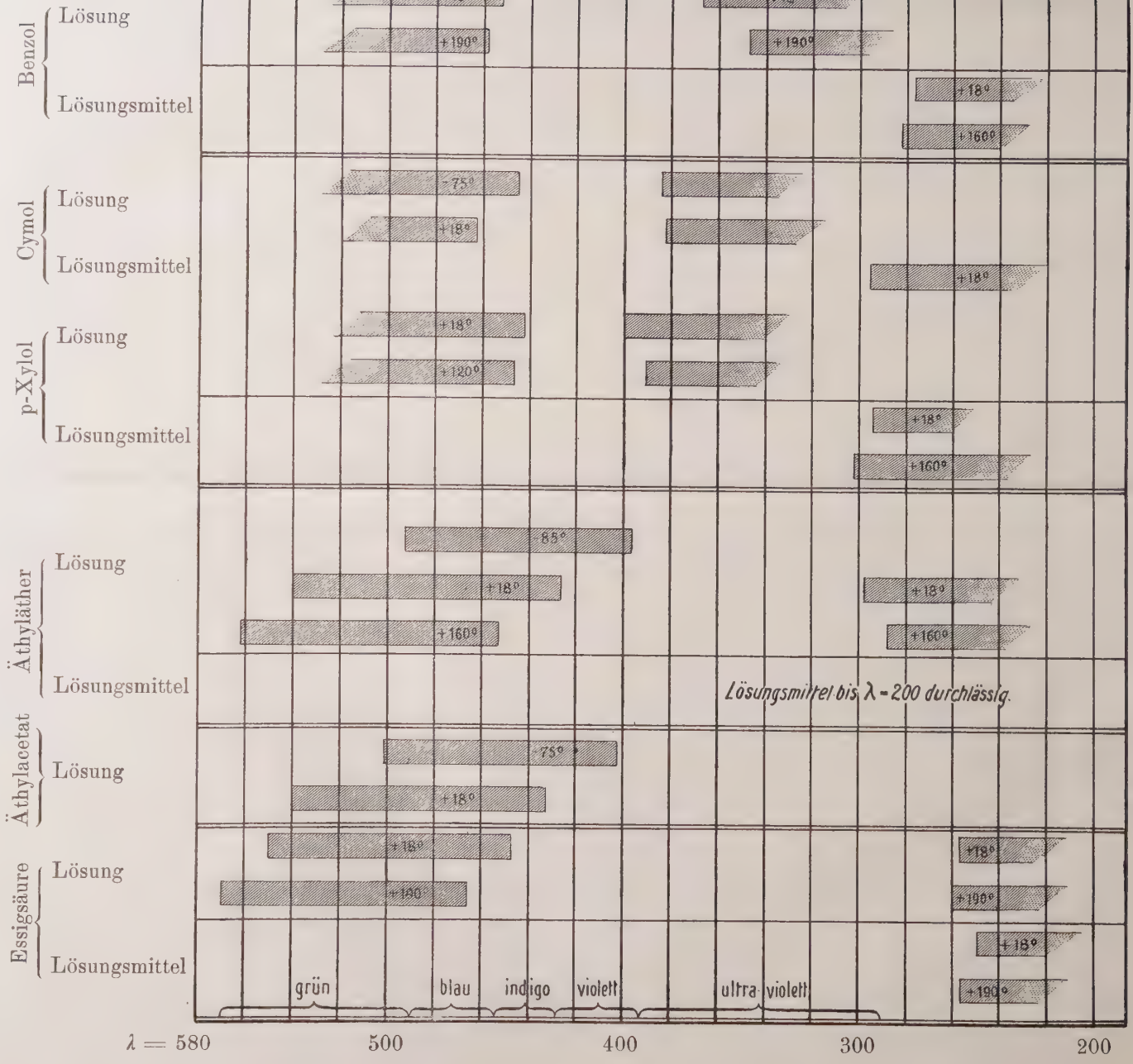
Weiterhin ist der Einfluß der Verdünnung auf die Lösungsgleichgewichte bei einer Anzahl Lösungsmittel durch Prüfung des Beerschen Gesetzes bei niedrigen Konzentrationen für 2 Lichtarten festgestellt worden. Hierbei ergab sich entgegen der Forderung des

Massenwirkungsgesetzes, das für verdünnte Lösungen auch bei chemischer Einwirkung des Lösungsmittels Proportionalität zwischen Additionsverbindung und gelöstem Stoff verlangt, daß das Absorptionsverhältnis für beide Lichtarten bei allen untersuchten Lösungen — außer bei Pyridin, bei dem das Umgekehrte eintrat — mit sinkender Konzentration erheblich zunahm. Es kann aus der bei einer größeren Anzahl von Jodlösungen festgestellten nicht unbeträchtlichen molekularen Leitfähigkeit und aus der konstatierten Änderung der Leitfähigkeit mit der Verdünnung gefolgert werden, daß diese beobachteten spektralen Änderungen mit der Ionenbildung in Zusammenhang stehen.

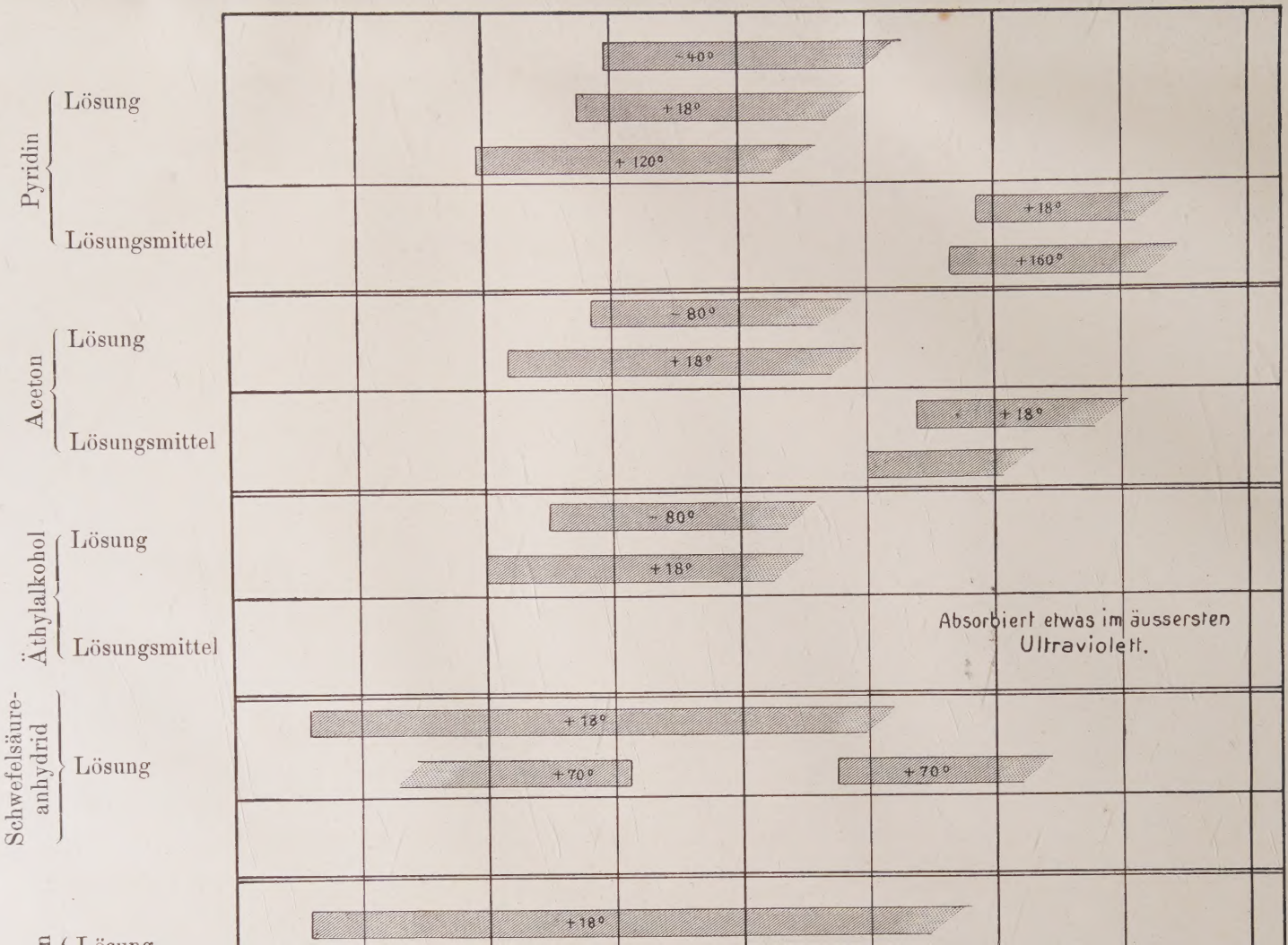
Die Untersuchung der Partialdrucke der Komponenten über siedenden Lösungen höherer Konzentration unter Verwendung für die Untersuchung brauchbarer Lösungsmittel nach einer von E. Beckmann vorgeschlagenen Methode ergab, daß auch bei den hier vorhandenen Temperaturen eine teilweise Verbindung von Jod und Lösungsmittel anzunehmen ist, insbesondere bei den Lösungen, deren Farbe sich vom reinen Violett des Joddampfes wesentlich entfernt.

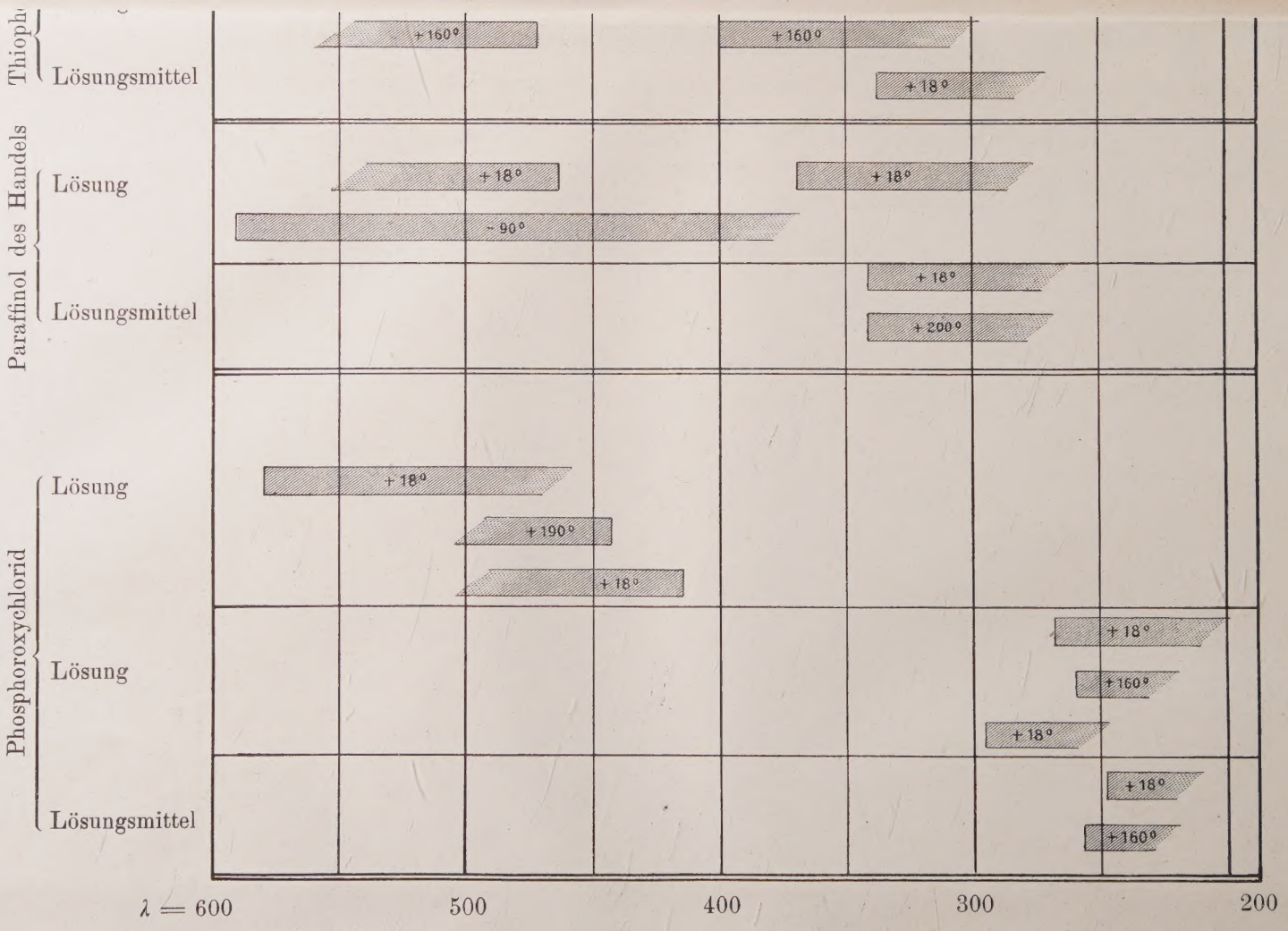
Abschließend sei erwähnt, daß im Verlauf der Untersuchung eine Additionsverbindung zwischen Jod und Pyridin von der Zusammensetzung $Py\,J_2$ isoliert und daß die Molekulardepression des Gefrierpunktes des Tetrachlorkohlenstoffs zu 299 festgestellt wurde.


Hexan
Lösung
Lösungsmittel
Phosphortrichlorid
Lösung
Lösungsmittel
Chloroform
Lösung
Lösungsmittel
Schwefelkohlenstoff
Lösung
Lösungsmittel
Toluol
Lösung
Lösungsmittel
- 80°
18°
+ 120°
+18°
+160°
+18°
+160°
- 90°
+18°
+190°
+18°
+160°
- 55°
+18°
+160°
+18°
+160°
+18°
+160°
- 90°
+18°
+160°
+18°
+160°
+18°
+160°
- 90°
+18°
- 90°
+18°
+18°


Benzol
Lösung
Lösungsmittel
+190°
+190°
+18°
+160°
Cymol
Lösung
Lösungsmittel
-75°
+18°
+18°
p-Xylol
Lösung
Lösungsmittel
+18°
+120°
+18°
+160°
Äthyläther
Lösung
Lösungsmittel
-85°
+18°
+160°
+18°
+160°
Lösungsmittel bis λ = 200 durchlässig.
Äthylacetat
Lösung
-75°
+18°
Essigsäure
Lösung
Lösungsmittel
+18°
+190°
+18°
+190°
+18°
+190°
grün
blau
indigo
violett
ultra violett
λ = 580
500
400
300
200

Tafel IIIa.


Pyridin
Lösung
Lösungsmittel
Aceton
Lösung
Lösungsmittel
Äthylalkohol
Lösung
Lösungsmittel
Schwefelsäure-anhydrid
Lösung
~ 40°
+ 18°
+ 120°
+ 18°
+ 160°
~ 80°
+ 18°
~ + 18°
~ 80°
+ 18°
Absorbiert etwas im äussersten Ultraviolett.
+ 18°
+ 70°
+ 70°
+ 18°


Thioph
Lösungsmittel
+ 160°
+ 160°
+ 18°
Paraffinol des Handels
Lösung
+ 18°
+ 18°
~ 90°
Lösungsmittel
+ 18°
+ 200°
Phosphoroxychlorid
Lösung
+ 18°
+ 190°
+ 18°
Lösung
+ 18°
+ 160°
+ 18°
Lösungsmittel
+ 18°
+ 160°
λ = 600
500
400
300
200

Tafel IIIb.